

МИНИСТЕРСТВО ОБЩЕГО И ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Воронежский госуниверситет
Геологический факультет
Кафедра минералогии и петрологии

**СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ
МИНЕРАЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА**

(термический и термолюминесцентный анализы)

Для студентов 4 курса дневного и заочного отделений

Составитель В.В.Буковшин

Воронеж
1999 г.

УДК 553.1:543.226

Буковшин В.В. Современные методы исследования минерального вещества (термический и термолюминесцентный анализы). Учебное пособие. Воронежский госуниверситет, 1999 г.

В сжатой форме изложены общие сведения по теории и методике, широко используемого в практике минералого-петрографических исследований, дифференциально-термического и термогравиметрического методов анализа: получению кривых нагревания и потери веса, факторах, влияющих на форму термограмм, их расшифровки и интерпретации, об идентификации минералов по кривым ДТА, о качественном и количественном анализе полиминеральных образований, методике подготовки проб и используемой аппаратуре. В специальном разделе дается характеристика, принципы и трудности использования термолюминесцентных исследований, получивших широкое распространение в последние годы.

Пособие предназначено для студентов дневной и заочной форм обучения при подготовке специалистов и бакалавров геологии, а также магистров, специализирующихся в области минералогии и литологии.

стр. 40, табл. 3, рис. 19, список лит. 12 наименов.

Рецензенты: зав. кафедрой общей геологии, доктор геолого-минералогических наук, проф. В.И.Сиротин; зав. кафедрой исторической геологии и палеонтологии, доктор геолого-минералогических наук, проф. А.Д.Савко.

Утверждено Научно-методическим Советом геологического факультета ВГУ от 28.01.1999 г. (протокол № 3)

Научный редактор - член-корр. РАН, профессор Н.М.Чернышов

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие.....	4
1. Общие сведения и назначение термического анализа.....	5
2. Дифференциально-термический анализ.....	6
3. Получение простых (температурных) и дифференциальных кривых нагревания (ДТА).....	7
4. Расшифровка кривых ДТА.....	11
5. Экспериментальные факторы, влияющие на форму дифференциальных кривых нагревания.....	16
6. Применение метода ДТА для изучения минералов.....	19
6.1. Качественный фазовый термический анализ минералов и их природных смесей.....	19
6.2. Количественный фазовый термический анализ.....	21
7. Термогравиметрический метод анализа.....	23
8. Подготовка проб для термического анализа.....	27
9. Аппаратура для термического анализа.....	29
10. Термолюминесцентный (ТЛ) анализ.....	33
10.1. Аппаратура, методические особенности проведения ТЛ анализа и обработки полученных результатов.....	34
10.2. Применение ТЛ анализа для решения геологических задач.....	36
Литература.....	39

Предисловие

Термический (термографический) анализ в течение длительного времени широко применяется в практике минералого-петрографических исследований как один из традиционных методов диагностирования минералов и установления особенностей их конституции, сопоставления серии образцов по разрезу, выяснения парагенезисов минералов для стратиграфических сопоставлений, определения качества разных видов минерального сырья. И в настоящее время, несмотря на появление некоторых более информативных физико-химических методов (рентгеновский микроанализ, электронная микроскопия), он не утратил своей актуальности и является повседневным рабочим методом в массовых (особенно литологических) исследованиях для решения важного комплекса геологических задач. Особым преимуществом этого метода, при всей его быстроте и относительной дешевизне, является возможность определения минерального состава природных образований без специального выделения отдельных фаз (минералов) из горной породы.

Вместе с тем эффективность термического анализа в значительной степени определяется характером используемых методических приемов на всех этапах исследования, начиная с постановки тех или иных геологических задач, и соответственно, отбора и подготовки проб, учета влияния различных факторов на форму кривых нагревания и кончая квалифицированной расшифровкой и интерпретацией полученных результатов. Указанное невозможно без знания общих особенностей этого метода и его аппаратурной оснащенности. Настоящее учебное пособие как раз и предназначено для знакомства специалистов геологов и минералогов с теоретическими и экспериментальными основами анализа, показывая его возможности и границы применения. Оно написано на основе несколько расширенного курса лекций в рамках дисциплины "Современные методы исследования минерального вещества," предусмотренной рабочей программой подготовки специалистов геологического профиля. Основное внимание в нем уделено собственно дифференциально-термическому и термогравиметрическому видам анализа. Кроме того, дана общая характеристика, принципы и трудности применения термолюминесцентного метода, получившего широкое распространение в последние годы, а также перечень вопросов, решаемых с его помощью.

Автор искренне благодарен сотрудникам кафедры Е.М.Шуриловой, Н.В.Нартовой, И.А.Дьяковой, Н.П.Бакаленко за большую помощь по графическому оформлению и компьютерный набор текста пособия.

1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ И НАЗНАЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Термический анализ используется в исследовательской практике в различных научных областях, в том числе и геологии. Родоначальником этого анализа можно считать французского ученого Ле-Шателье, который в 1886 г. предложил способ измерения температур с помощью термопар и использовал этот способ для регистрации термических эффектов при изучении глин и известняков.

Принципиальной основой термического анализа является изучение свойств веществ и процессов, происходящих в них при нагревании (или охлаждении) по определенной заданной программе. В зависимости от того, какое из свойств веществ или какие процессы исследуются при этом, различают несколько вариантов этого анализа. Среди них наиболее важными являются:

- *дифференциально-термический* анализ (ДТА), базирующийся на регистрации тепловых эффектов, сопровождающих физические превращения и химические реакции, происходящие под воздействием высоких температур;
- *термогравиметрический* (термовесовой) анализ (ТГ), основанный на получении и изучении закономерностей изменения веса вещества при нагревании;
- *газоволюметрический* анализ, позволяющий извлекать информацию о количестве и скорости выделения газов из вещества при температурном воздействии;
- *дилатометрический* анализ, исследующий изменение линейных или объемных коэффициентов расширения вещества в зависимости от температуры;
- *термолюминесцентный* анализ (ТЛ), учитывающий как общее количество, так и спектральные особенности световой энергии, выделяющейся при нагревании.

В некоторых случаях исследуют и другие, изменяющиеся в зависимости от температуры, физические параметры. В частности - магнитной восприимчивости - точки Кюри (*термомагнитный анализ*), вариации оптических констант (*термооптический анализ*), электрического сопротивления (*термоэлектропроводность*) и др.

В общей практике минералого-петрографического изучения минерального сырья под термическим анализом чаще всего подразумевают совокупность двух традиционных методов, а именно - ДТА и ТГ. В случае сопровождения последних при изучении одного образца другими методическими приемами (например газоволюметрическим или иным анализом) подобные исследования принято называть комплексным термическим анализом, позволяющем более обоснованно устанавливать природу всех протекающих в веществе превращений.

Основным результатом термического анализа являются термические кривые (кривые нагревания) - термограммы, которые дают (при комплексном изучении) несколько физических характеристик образца, изменяющихся при температурном воздействии.

Высокая чувствительность, относительная быстрота и массовость термического анализа дают возможность использовать его для решения широкого круга геолого-минералогических задач:

а) осуществлять диагностику более 700 минеральных видов и разновидностей. Особенно эффективно применение этого анализа для идентификации тонкодисперсных, коллоидных и метамиктных минералов, встречающихся как в чистом виде, так и в соста-

ве природных механических смесей в коре выветривания, зоне окисления и осадочных образованиях различного типа;

б) проводить количественный фазовый анализ полиминеральных скоплений без разделения их на мономинеральные фракции, что позволяет применять его в отдельных случаях при опробовании и разведке различных месторождений и рудопроявлений (бокситы, алуниты, хризотил- и амфибол-асбесты, соляные, железорудные месторождения и др.); выяснении парагенезисов минералов при стратиграфических построениях;

в) устанавливать степень гидротермального изменения ультраосновных и основных пород (серпентинизация, лиственитизация, оталькование и др.);

г) выявлять состав продуктов раскристаллизации кислых и основных вулканических стекол (палагониты, перлиты, обсидианы), а также наличие свободного кварца и его количественное содержание;

д) определять формы нахождения рассеянного органического вещества в породах, обеспечивая проведение структурной и стратиграфической корреляции, установление степени и типа метаморфизма, а также фаций метаморфизма пород, содержащих рассеянное органическое вещество;

е) уточнять некоторые структурные особенности минералов, прежде всего форм нахождения воды (адсорбционная, цеолитная, конституционная), характер полиморфных превращений, переход из метамиктного состояния в кристаллическое и т.д.;

ж) использовать для построения фазовых диаграмм состояния и выяснения условий образования новых минералов при высокой температуре;

з) и, наконец, определять, при внедрении новых типов термических установок (сканирующие калориметры, микрокалориметры) такие важные термохимические константы, как энтальпия химических реакций и фазовых превращений, теплоемкость и др., а в учете фактора времени получать и кинетическую информацию.

С начала 60-х годов широкое распространение в геологии в качестве самостоятельного метода получил термолюминесцентный (ТЛ) анализ¹, основанный на исследовании кривых термовысвечивания, отражающих зависимость интенсивности свечения от температуры. С его помощью успешно решались прикладные геолого-минералогические задачи на основе эмпирически установленных закономерностей (носящих подчас локальный характер) связи термолюминесценции минералов и пород из районов с конкретной историей геологического развития.

Ниже основное внимание уделяется рассмотрению собственно термического (ДТА и ТГ) анализа и приводится очень краткая характеристика ТЛ метода, акцентируя при этом внимание на круге геологических задач, решаемых с его помощью.

2. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

ДТА основан на изменении фундаментальных особенностей веществ, связанных с их химическим составом и кристаллической структурой. Как известно, любой минерал (за некоторыми небольшими исключениями) при определенной постоянной температуре является стабильной фазой с характерной конституцией. Повышение и понижение температурных условий существования приводят к структурным и фазовым превращениям в минералах и в некоторых случаях ведут к преобразованию их химического состава.

В общем случае любой минерал в процессе нагрева претерпевает несколько превращений как физического, так и химического характера², которые зависят от его состава,

¹ Более корректное название - термостимулированная люминесценция. По сути дела это один из спектроскопических методов, представляющих разновидность люминесцентного анализа.

² Физические превращения - процессы изменения структуры и свойств минералов без изменения их химического состава; химические реакции - изменение структуры и свойств химического соединения с изменением его химического состава.

структуры, свойств, механизма и кинетики преобразований. Каждому превращению (табл.1), протекающему в образце, соответствует свой термический эффект, называемый экзотермическим в случае выделения тепла (обозначается знаком (+)) и эндотермическим в случае поглощения тепла (обозначается знаком (-)). Совокупность всех термических эффектов при соответствующих температурах является индивидуальной характеристикой данного минерала, которая отражает особенности всех происходящих в нем превращений.

Таблица 1

Термические эффекты фазовых превращений в минералах

В и д п р о ц е с с а			
ф и з и ч е с к и й		х и м и ч е с к и й	
наименование	изменение теплосодержания	наименование	изменение теплосодержания
Плавление	(-)	Разложение (в частности диссоциация, дегидратация)	(-)
Кипение, возгонка, испарение	(-)	Соединение и взаимодействие (обмена)	(+)
Абсорбция, адсорбция	(+)	Окисление - восстановление	(+), (-)
Полиморфные превращения	(+), (-)	Изомеризация	(+)
Переход из аморфного состояния в кристаллическое (расстеклование, укрупнение кристаллов)	(+)	Реакции в твердой фазе	(+), (-)
Распад твердых растворов, в т.ч. упорядочение структуры и переходы ферромагнетика в парамагнетик	(+)		

В основе технического осуществления метода ДТА находятся различные способы регистрации тепловых эффектов, отражающих изменение температуры изучаемого вещества при его нагревании (охлаждении), в виде различных кривых нагревания: простых (температурных) и дифференциальных, а иногда производных (дериwативных) - кривых скорости нагрева, обратной скорости нагрева и др. Кривые нагревания позволяют судить о характере и интенсивности тепловых эффектов, а также о температурах, при которых они имеют место.

3. ПОЛУЧЕНИЕ ПРОСТЫХ (ТЕМПЕРАТУРНЫХ) И ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ КРИВЫХ НАГРЕВАНИЯ

Для получения простой кривой нагревания проводят следующий эксперимент. Исследуемое вещество (минерал), находящееся в специальном тигле, помещают в электрическую нагревательную печь и подвергают плавному и равномерному нагреву (рис. 1). В процессе нагрева в определенном температурном интервале (чаще всего 0-25⁰С до 1000⁰С) через постоянные промежутки времени измеряют температуру в исследуемом образце.

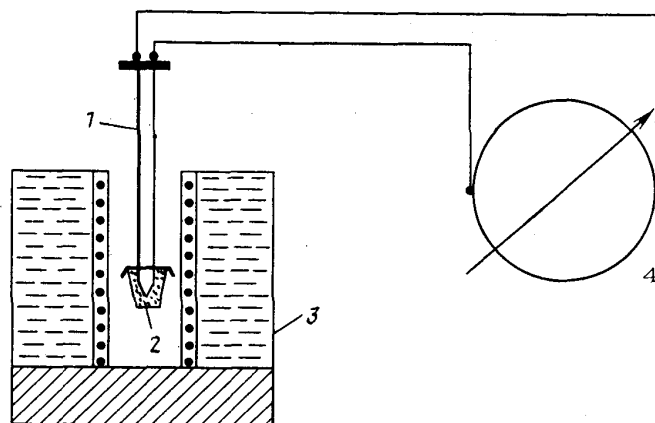


Рис. 1. Схема термической установки с простой термопарой.

1 - термопара; 2 - исследуемое вещество в тигле; 3 - электрическая нагревательная печь; 4 - температурный гальванометр.

Температуру в образце можно быстро и точно измерить с помощью простой термопары, предложенной впервые Ле-Шателье. Последняя представляет собой две одинаковые по толщине проволоки из разных металлов, сплавов (термоэлектродов), помещенных в двухканальную фарфоровую трубку, и сваренных между собой на одном конце. Место спая электродов термопары, которое помещают в нагреваемое вещество, называется “горячим спаем”, а противоположные концы проволок, подключенные к измерительному гальванометру, находящемуся практически при неизменной температуре (0 или $+25^{\circ}\text{C}$), называют “холодным спаем”.

Принцип действия термопар заключается в том, что при нагревании “горячего спая” в них генерируется термо-Э.Д.С., величина которой возрастает с повышением температуры и будет тем больше, чем выше температура нагрева. Из множества применяемых в промышленности термопар (хромель-алюмель, никель-нихром, хромель-копель и др.) в практике термического анализа используют чаще всего платинородий-платиновую термопару, один электрод которой представлен сплавом платины с 10% родия, второй - чисто платиновый.³ Достоинство этой термопары определяется тем, что она обладает достаточно большой удельной Э.Д.С., относительно простой математической зависимостью между термо-Э.Д.С. и температурой нагрева “горячего спая”, а также возможностью измерять температуры до 1600°C в окислительной атмосфере (в восстановительной среде паров углерода, серы и т.д. спай ПП термопары разрушается, в связи с чем его приходится изолировать).

Результаты полученных замеров температур изучаемого вещества при нагреве наносят на график: по оси абсцисс - время нагрева, по оси ординат - температура вещества. Полученная таким образом кривая $T = f(t)$ называется простой (температурной) кривой нагревания. В общем случае она имеет вид (рис. 2) прямой линии, идущей под определенным углом к абсциссе, отражая непрерывное повышение температуры образца по мере его нагрева. И только в отдельных случаях на простой кривой нагревания фиксируются более или менее резко выраженные отклонения от прямолинейного направления в виде небольших (приближающихся к горизонтальным) площадок, либо резких “всплесков”. Эти отклонения отражают уменьшение или, наоборот, повышение температуры образца по отношению к обогреваемому пространству электропечи в случае, когда при нагреве в веществе имеют место соответственно эндо- или экзотермические превращения и реакции. В отсутствии термических процессов кривая идет по прямолинейному направлению. Для одного и того же минерала характерно, как указывалось, несколько реакций и пре-

³ При наименовании термопар первым указывается положительный электрод

вращений с выделением и поглощением тепла, что соответствующим образом сказывается на форме простой кривой нагревания.

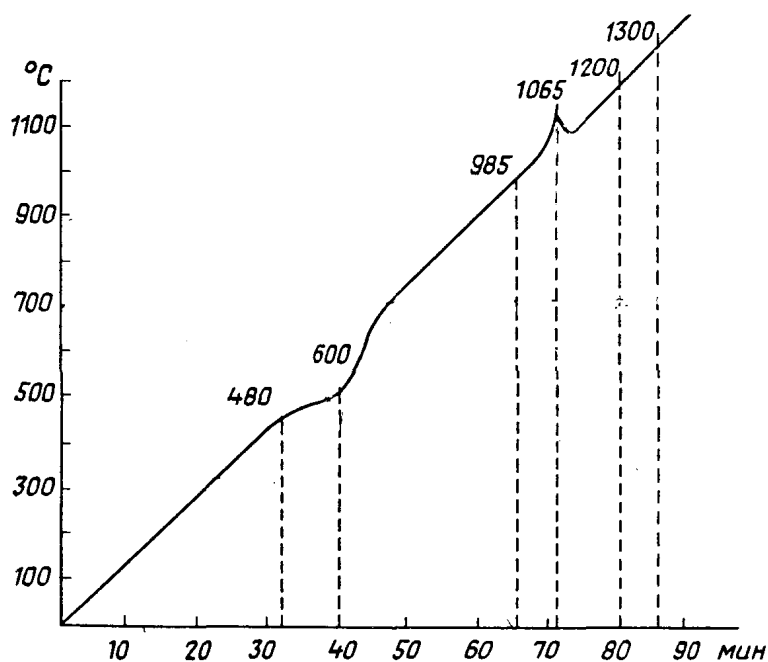


Рис. 2. Простая (температурная) кривая нагревания каолинита.

Однако вследствие того, что термические процессы в природных образованиях в большинстве случаев обладают малой величиной изменения теплосодержания, то не все они фиксируются или же недостаточно четко выражены на простых кривых нагревания. С целью повышения чувствительности и надежной регистрации в изучаемом объекте всех имеющих место тепловых эффектов чаще используют метод получения дифференциальных кривых нагревания. Эксперимент в этом случае проводят следующим образом (рис.3). В печи одновременно нагревают исследуемое вещество и эталон, находящиеся в разных, симметрично расположенных тиглях. Изменение температуры обеих проб проводят с помощью дифференциальной термопары, и их разность регистрируют в виде функции от времени: $\Delta T = f(t)$.

Дифференциальная термопара, предложенная Р.Аустеном (1899г.) и А.А.Байковым (1910 г.), состоит из двух простых термопар, включенных навстречу друг другу через гальванометр. Горячий спай одной простой термопары, являющийся в общем случае ветвью дифференциальной, помещают в исследуемое вещество, спай другой - в эталон. В качестве последнего используют различные химические соединения (природные или чаще искусственные), которые удовлетворяют следующим основным требованиям: а) это должно быть термоинертное вещество, т.е. такое, у которого в данном интервале температуры регистрации кривой нагревания заведомо не происходят какие-либо превращения (физические или химические), дающие термический эффект; б) теплофизические параметры эталона - теплоемкость и теплопроводность должны быть по возможности близкими таковым анализируемого материала.

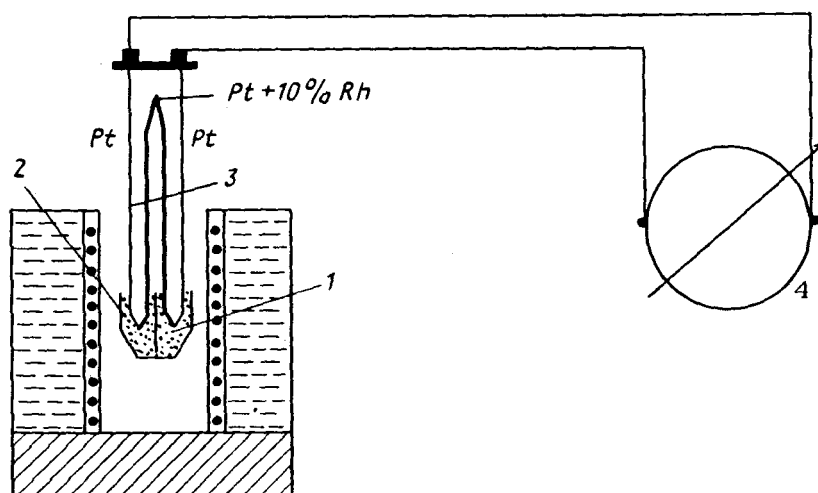


Рис. 3. Схема термической установки с дифференциальной термопарой.

1 - исследуемое вещество; 2 - эталон (термоинертное вещество); 3 - дифференциальная термопара; 4 - гальванометр.

Если исследуемое и эталонное вещества в процессе нагрева имеют одинаковую температуру, то возникающие при нагревании горячих спаев в обеих ветвях дифференциальной термопары термоэлектродвижущие силы (ЭДС) взаимно компенсируют друг друга и гальванометр не показывает никаких отклонений. Гальванометр отметит наличие электротока в цепи термопары только тогда, когда температура горячего спаев в образце будет отличаться (вследствие протекающих процессов) от температуры горячего спаев в эталоне. Величина напряжения результирующего электротока будет тем больше, чем больше разность температур между образцом и эталоном, что определяется количеством поглощенного или выделенного при превращении тепла.

Обычно дифференциальные кривые нагревания точно так же, как и температурные (простые), регистрируют автоматически либо фотоспособом, либо с помощью потенциометра в координатах абсцисса-время, ордината-разность температур. Типичный вид такой кривой нагревания показан на рис. 4. Дифференциальные кривые нагревания характеризуются наличием термических эффектов (пиков) в виде отклонения кривой вверх или вниз от условного нулевого положения. Принято запись проводить так, что термические эффекты, соответствующие процессам с поглощением тепла, отражаются на кривой отклонением вниз от нулевой линии, а связанные с выделением тепла - отклонением вверх. Нередко дифференциальную кривую нагревания называют просто термограммой минерала (по аналогии со спектрограммой, дифрактограммой и т.д.), или кривой ДТА - по названию самого метода анализа.

Следует отметить, что обе кривые - как простая, так и ДТА регистрировались в координате время (абсцисса), в то время как анализ их удобнее проводить в зависимости от температуры. Переход от координаты время к координате температура осуществляется просто, когда скорость нагрева печи строго постоянна, т.е. температура является функцией времени. Чаще же в термических установках предусмотрена возможность фиксировать температуру нагрева через каждые 100°C (а в случае необходимости и через 50°C или 20°C) в виде реперных отметок по оси абсцисс. Это делается с помощью дополнительного стрелочного пирометрического милливольтметра, включенного в простую ветвь дифференциальной термопары, горячий спай которой находится либо в образце, либо в эталоне (либо вообще с помощью самостоятельной термопары с горячим спаем в какой-либо точке печи). Выбор того или иного способа измерения температуры (в образце или эталоне) определяется конкретными задачами исследования. Если необходимо получить истинные (точные) значения температур начала и конца термических эффектов измерение темпера-

тур следует проводить в образце. При определении температур нагрева в эталоне выявление истинных значений температур превращений не точно, так как в этом случае устанавливается лишь температурный интервал прохождения термических эффектов, а пик дифференциальной кривой нагревания показывает только разницу температур между образцом и эталоном в момент, когда скорость реакции в пробе достигает максимальной величины.

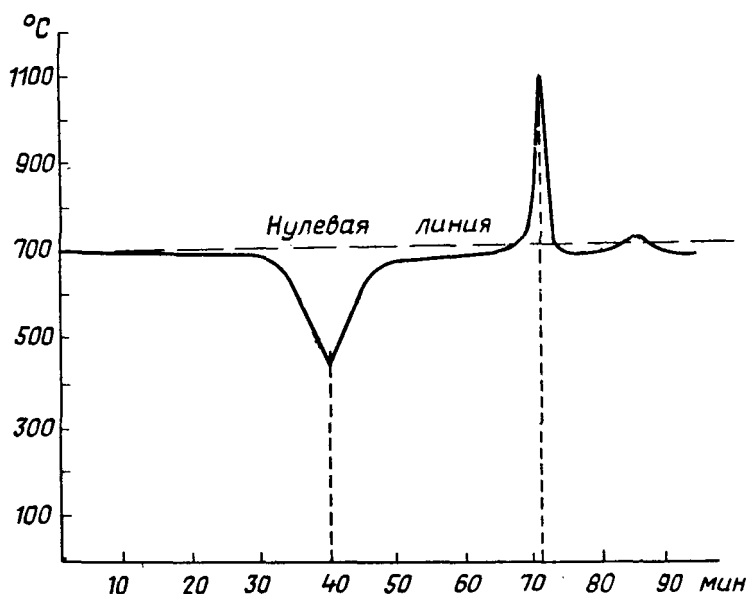


Рис. 4. Дифференциальная кривая (ДТА) нагревания каолинита.

4. РАСШИФРОВКА КРИВЫХ ДТА.

Расшифровка зарегистрированных кривых ДТА сводится а) к выявлению и анализу всех характерных геометрических элементов кривых нагревания и определению их температур, т.е. получению термической характеристики термограммы; б) установлению физико-химической сущности (природы) эндо- и экзотермических превращений, характеризующих исследуемое вещество. Если первая из этих задач решается относительно просто, с использованием стандартных методических приемов, то для решения второй - нередко приходится прибегать и к другим видам анализов, таким, как химический, рентгенографический, термогравиметрический, оптический и другие.

Геометрические особенности любой термограммы определяются в первую очередь последовательностью расположения и количеством эндо- и экзотермических эффектов, регистрируемых в виде серии пиков отклонения кривой (вверх или вниз) по отношению к нулевой или базовой (базисной) линии. Нулевой линией принято называть прямую, перпендикулярную к оси ординат в точке начала записи. Базовой (или экспериментальной нулевой линией) является линия (рис. 5а), совпадающая с горизонтальными участками кривой ДТА, следующая параллельно нулевой линии, часто несколько ниже (возможно выше) ее уровня, в реальных условиях опыта. Положение базовой линии по отношению к нулевой зависит по преимуществу от скорости нагрева, масс изучаемого образца и эталона и особенно равенства их теплофизических свойств. Вследствие того, что теплофизические свойства образца во время нагрева могут меняться, соблюдение последнего условия

затруднено. Достичь совпадения нулевой и базовой линий можно лишь при достаточном закруглении чувствительности регистрации кривой ДТА, что не всегда рационально.

Любой термический эффект (пик) характеризуется следующими геометрическими элементами кривой нагревания, определяемыми по отношению к нулевой или базовой линиям (рис. 5б):

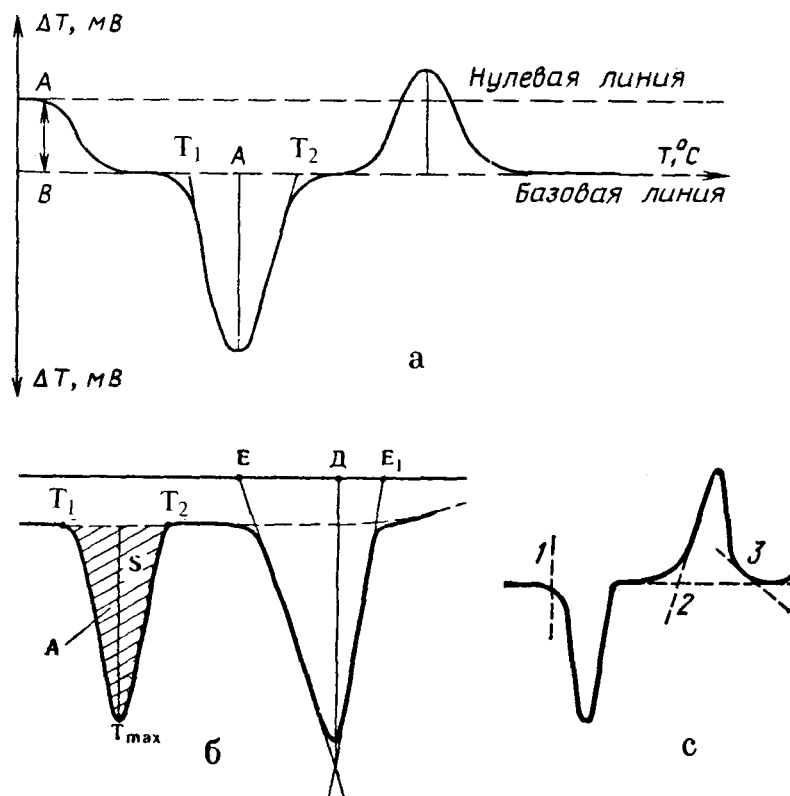


Рис. 5. Геометрические элементы кривой ДТА.

а) нулевая и базисная линии; б) температуры: T_1 - начала термического эффекта, T_2 - окончания термического эффекта, T_{max} - максимума термического эффекта, T_1-T_2 - интервал температур термического эффекта, S - площадь; A - амплитуда; $E_1D/EД$ - индекс формы термического эффекта; с) определение температуры начала и конца пика.

а) точками и соответственно температурами начала (T_1) и конца (T_2) термического эффекта, т.е. точками начала отклонения и возврата кривой ДТА от (на) уровня(ень) нулевой (базовой) линии. В зависимости от формы пика возможны различные методы установления этих точек. При резком отклонении кривой ДТА - это точки перемены направления (излома) (точка 1, рис.5 с); при плавном поведении - они устанавливаются путем пересечения прямолинейного продолжения близлежащей нисходящей или восходящей ветвей с базисной (нулевой) линиями (точка 2, рис. 5с) или же по точкам касания , проведенной к базисной линии под углом 45° (точка 3, рис. 5 с).

б) точкой и температурой максимума (пика, вершины) термического эффекта (T_{max}) т.е. точкой максимального отклонения кривой ДТА от базисной(нулевой) линии;

в) шириной пика - расстоянием между его началом и концом или интервалом температур, в котором зарегистрирован эффект, $T_1 - T_2$;

г) амплитудой термического эффекта A , т.е. значением наибольшего отклонения кривой ДТА от базисной линии в процессе превращения, измеряемой на термограмме в миллиметрах;

д) величиной термического эффекта, определяемой площадью пика, заключенной между нулевой (базисной) линией и кривой ДТА;

е) индексом формы термического эффекта J , т.е. мерой асимметрии пика, которая выражается отношением отрезков E_1D/ED (рис. 5б), отсекаемых на нулевой линии прямыми, являющимися продолжением прямолинейных участков нисходящей и восходящей ветвей и прямой, восстановленной из точки T_{max} .

Кроме вышеуказанных, в зависимости от особенностей кривой ДТА, к числу характерных геометрических элементов термограмм относят также точки минимумов (мин.) и перегиба (рис. 6). Минимумом является точка, наиболее приближенная к нулевой (базовой) линии, находящаяся на переломе между двумя эндо- или экзотермическими эффектами, следующими друг за другом или перекрывающимися. В случае значительного перекрытия одного эффекта другим, минимум на кривой трансформируется в точку перегиба.

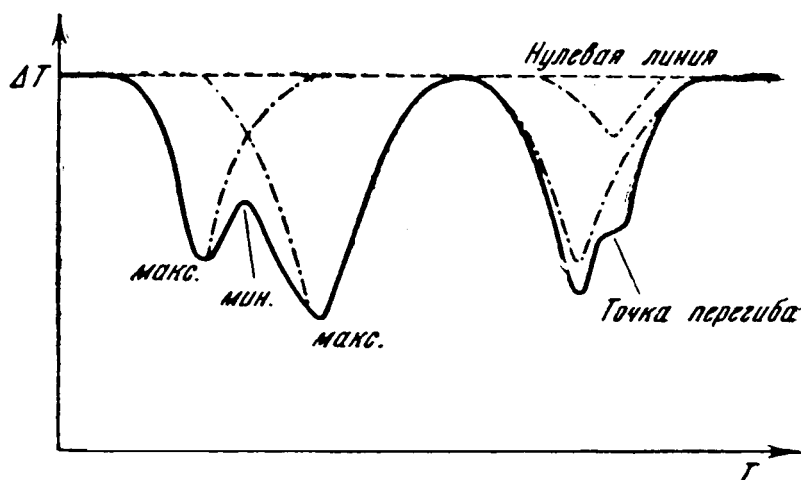


Рис.6. Точки перегиба и минимума на дифференциальной кривой нагрева.

Отметив на зарегистрированной (фото- или иным способом) термограмме все характерные геометрические точки термических эффектов, далее определяют их температуры, значения которых указывают на полученном графике записи.

В тех случаях, когда фиксируется только одна дифференциальная кривая, а температуры нагрева наносятся непосредственно в виде вертикальных линий параллельных оси ординат через каждые 100°C (рис.7), температуры начала, максимума и конца термических эффектов считываются непосредственно с графика, путем интерполяции расстояний (на 5-10 равных частей) между температурными линиями. Вносимая при этом ошибка определения температур (из-за отсутствия строгой линейной зависимости ЭДС термопары от температуры и естественного увеличения расстояний между температурными линиями в сторону больших температур) для решения многих задач термического анализа является вполне допустимой.

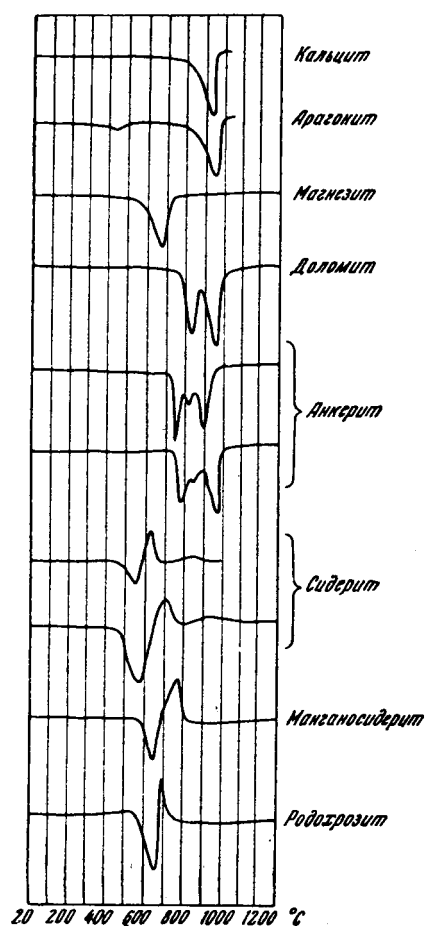


Рис.7. Кривые ДТА карбонатов.

Тогда же, когда одновременно записываются дифференциальная и температурная кривые нагревания (термические установки иного типа) определение температур точек осуществляют с помощью температурной (градуировочной) линейки. Последнюю получают экспериментально для каждой термической установки (а также и после ее ремонта) и используют при расшифровке. В большинстве термических установок предусмотрена возможность нанесения тем или иным способом (обычно оптическим) температурной линейки по оси ординат термограммы. Определение температур различных точек термических эффектов на дифференциальной кривой нагревания осуществляют при этом следующим образом. Кладут температурную линейку так, чтобы начальное деление линейки совпадало с абсциссой, а ее край проходил бы через точку, температуру которой хотят установить (рис. 8). Далее смотрят, где край температурной линейки пересекается с кривой простой записи. Эта точка пересечения и показывает (при соответствующей интерполяции) температуру в искомой части кривой ДТА. Для определения температур других точек термограммы передвигают температурную линейку параллельно оси ординат, соблюдая все время совпадения нуля линейки с осью абсцисс, так, чтобы край ее прошел через следующую соответствующую точку, и вышеуказанную операцию повторяют. И так продолжают до тех пор, пока не будут установлены температуры для всех характерных геометрических точек кривой ДТА. Роль простой кривой нагревания в этом случае сводится к тому, что с ее помощью определяют температуры всех процессов, зафиксированных на кривой ДТА.

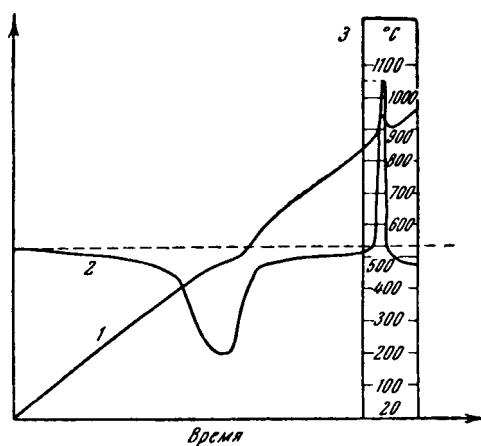


Рис. 8. Определение температуры термических эффектов при помощи градуировочной линейки.

1 - простая кривая нагревания; 2 - дифференциальная кривая; 3 - температурная линейка.

Общий вид кривой нагревания, характер формы термических эффектов, их интенсивность и соотношение площадей и амплитуд, индекс формы, а также интервал температур в некоторой степени дают представление о природе превращений, имевших место в процессе нагрева минерала.

Так, экзотермические эффекты, зафиксированные в узком интервале температур в виде интенсивного остроконечного и симметричного пика, обычно обусловлены переходами из аморфного состояния в кристаллическое, расскристаллизацией стекол, коллоидов или продуктов метамиктного распада (рис.9 - 1,2). Пологая форма, растянутость и асимметричность экзотермических эффектов свидетельствуют скорее всего о медленно протекающих процессах окисления и выгорания, зависящих частично от окислительной способности окружающей среды (рис.9-3).

Эндотермические эффекты энантиоморфных полиморфных превращений (рис. 9-4) характеризуются небольшими площадями и амплитудами пиков, которые к тому же часто асимметричны, в то время как эффекты разрушения кристаллической решетки без выделения или с удалением летучих компонентов (диссоциация, дегидратация) отражаются на термограммах более яркими пиками с пологим отклонением нисходящей ветви и непостоянным температурным положением максимума вследствие изменения внешнего давления и величины поверхности твердой фазы (рис.7). Для подтверждения этого иногда рекомендуется получение термограмм в разных условиях: а) в обычной воздушной или инертной среде; б) разного внешнего давления. В некоторых случаях на кривой ДТА отмечается частичное наложение и перекрытие термических эффектов, что часто обусловлено выделением воды из разных структурных позиций в составе минерала.

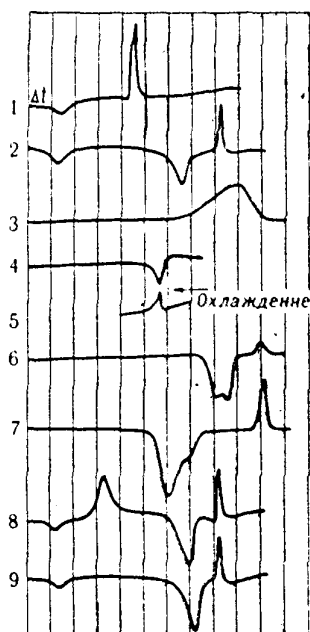


Рис. 9. Термограмма различных минералов.

1 - метамиктный минерал; 2 - клинохризотил с несовершенной структурой; 3 - графит; 4 - кварц (нагревание); 5 - кварц (охлаждение); 6 - пренит; 7 - каолинит двух генераций; 8 - серпентин с органикой.

Более однозначно многие из процессов, происходящих в веществе при нагревании, могут быть интерпретированы лишь в сочетании с данными термогравиметрического и дифференциального термогравиметрического анализов (кривыми ТГ и ДТГ), т.к. ряд превращений характеризуется изменением массы вещества. Например, реакции диссоциации, дегидратации (удаление CO_2 , SO_3 , F,Cl , H_2O и других летучих компонентов) сопровождаются потерей, а окисление (превращение низковалентных металлов в высоковалентные типа: $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ и т.д.) - наоборот, возрастанием массы. Наряду с этим, такие явления как образование новых фаз, переход из одного агрегатного состояния в другое, распад твердых растворов, полиморфные изменения протекают практически без изменения веса вещества. Вместе с тем точное выяснение физико-химической сущности зарегистрированных на термограммах эффектов проводят путем комплексного (рентгенометрического, ИК-спектроскопии, оптического и др.) исследования исходного вещества до начала в нем превращений, а также промежуточных и конечных продуктов его нагревания.

5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ФОРМУ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ КРИВЫХ НАГРЕВАНИЯ.

В идеальных условиях форма кривой ДТА должна отражать поведение минерала при нагревании и определяться только особенностями его структуры, составом и свойствами, т.е. все термограммы одного и того же образца постоянной конституции являются однотипными и сопоставимыми друг с другом. Однако на практическую воспроизводимость кривых ДТА оказывают влияние различные факторы, зависящие как от особенностей самого минерала, так и от условий осуществления эксперимента. Основной задачей при этом является оптимизация условий проведения термического анализа с тем, чтобы снивелировать влияние факторов второй группы, наиболее важными среди которых являются скорость нагревания, величина навески, степень дисперсности и плотности набивки образца в тигле, чувствительность в цепи дифференциальной термопары, свойства эталона, атмосфера печного пространства и др. Стандартизация вышеуказанных экспериментальных параметров дает основание к выявлению тех характеристик термограмм, которые отражают степень совершенства структуры, кристалличности, изоморфных замещений в минералах, выступающих в качестве типогенных признаков и отражающих генетические особенности изучаемых образований.

Следует отметить, что целый ряд факторов, влияющих на характер формы термических кривых, находятся между собой в определенной взаимосвязи, поэтому ниже кратко рассмотрено влияние лишь некоторых из них.

Масса образца существенно влияет на температуру и величину площади термического эффекта. Последняя, как правило, пропорциональна весу пробы и менее зависима от экспериментальных условий, чем температура и высота пика, которые с уменьшением навески смещаются в область более низких температур. Оптимальной для многих современных термических установок является масса образца 10-500 мг. В некоторых случаях, в зависимости от решаемых задач, навеска может быть увеличена до 1,5-2 г (например для определения небольшого количества органического вещества в составе горных пород). Следует иметь в виду, что чем больше скорость нагревания, тем меньше может быть масса образца. В целом уменьшение навески способствует равномерному распределению температурного поля в образце, что значительно снижает время фазовых превращений, а также уменьшает влияние на результаты анализа парциального давления газа, выделяющегося из пробы.

Скорость нагревания, которая по-существу определяет время на производство термических анализов, существенным образом сказывается на форме термограмм. Для получения воспроизводимых кривых она должна быть, прежде всего, строго постоянной во всем исследуемом интервале температур. Установлено, что с повышением скорости нагревания термические эффекты смещаются в область больших температур и амплитуды их возрастают (рис.10). При этом площадь термических эффектов, оказывается, мало зависит от скорости нагревания. Изменяя скорость нагревания, можно улучшить разрешение соседних термических эффектов. Однако скорость нагрева не должна быть слишком малой, т.к. медленно текущие с небольшими тепловыми эффектами реакции не будут зафиксированы вследствие выравнивания температур между эталоном и исследуемым веществом.

Между скоростью нагревания и величиной навески Ф.В.Сыромятниковым установлена математическая зависимость, имеющая линейный характер: $t = km$, где t - продолжительность записи при нагреве от комнатной температуры до 1000°C ; m - навеска изучаемого минерала, мг; k - константа, равная 0,3. В соответствии с этой зависимостью при регистрации термограммы за 10-15 мин, т.е. при скорости нагревания, равной $70-100^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, масса навески должна составлять 50 мг. Однако практика показывает, что выразительные, сопоставимые термограммы можно получать либо изменением чувствительности в цепи дифференциальной термограммы (что не всегда желательно), либо некоторым увеличением или уменьшением навески. В зависимости от интенсивности тепловых эффектов для различных групп минералов сотрудниками ВСЕГЕИ были рекомендованы следующие оптимальные варианты навесок при скоростном нагреве⁴: 25-30 мг (карбонаты, сульфаты, гидроокислы магния, органические соединения и т.п.), около 50 мг (каолиниты, диаспор, бемит, гетит, хлориты, серпентины и др.), 75-100 мг (слюды, гидрослюды, амфиболы, эпидоты, цоизиты, прениты, тальк, гранаты, безводные окислы и др.). При медленных скоростях нагрева навеска минералов должна быть увеличена до 1 гр.

⁴ По скорости нагревания вещества условно выделяют следующие градации термического анализа медленный 2-15, ускоренный - около 40, скоростной - 60-120, экспрессный - больше $200^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.

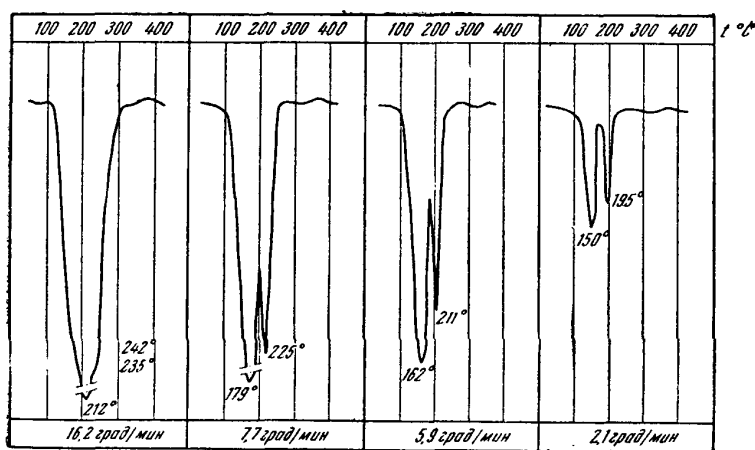


Рис. 10. Дифференциальные кривые гипса, полученные при скорости нагревания от 2 до 16 град/мин.

Размер частиц, степень их кристалличности и плотность упаковки. На точность и достоверность получаемых термоаналитических кривых заметное влияние оказывает размер частиц анализируемых проб. В общем случае все большее измельчение материала приводит к уменьшению интенсивности как эндо- так и экзотермических эффектов при одновременном смещении их в сторону низких температур. Иногда интенсивное растривание вызывает частичную диссоциацию, дегидратацию минерала и окисление химических элементов в его составе, имеющих переходную валентность и, наконец, приводит к частичному или полному разрушению структуры минерала и образованию аморфизованной фазы. Поэтому наиболее подходящей для анализа является фракция 0,074 мм. Более крупный материал может давать ложные эффекты, вызванные растрескиванием. Анализируемые частицы должны быть по возможности близки по размеру, а плотность упаковки их в тигель однотипна. В зависимости от степени уплотнения пробы одного и того же вещества с пониженным удельным весом различие в линейных размерах отклонения дифференциальной кривой для соответствующих превращений может достигать 10-20% и более. Особенно сильно влияние различной степени уплотнения исследуемого и эталонного вещества на характер ДТА сказывается при низких температурах, т.е. в начале процесса нагревания.

Определенное влияние на характер кривых ДТА оказывает также степень кристалличности анализируемого вещества. Так, слабокристаллический каолинит дает широкий, но небольшой эндотермический эффект в интервале 100-200^oC, в то время как у каолинитов с высокой степенью кристалличности этого эффекта не наблюдается. Для веществ с низкой степенью кристалличности (гидроксиды железа) отмечается смещение термических эффектов в сторону низких температур.

Теплоемкость и теплопроводность анализируемого вещества и эталона также оказывает влияние на форму дифференциальных кривых нагревания. Различие в теплофизических характеристиках инертного вещества и особенно образца, теплоемкость и теплопроводность которого может изменяться в процессе нагрева, приводят к отклонению кривой ДТА от базисной линии. Для устранения этого влияния необходимо выбирать эталоны, сходные в тепловом отношении с изучаемым веществом. Так при изучении бокситов в качестве эталона следует использовать предварительно прокаленную при 1300^oC окись алюминия (α - Al₂O₃), при анализе глин - мелкорастертый шамот; для слюд лучшие результаты получаются, если в качестве эталона берут прокаленную слюду и т.д. Одним из методов, частично исключаящих такое отклонение, является разбавление исследуемого вещества эталонным материалом. Разбавление также способствует устранению усадочных явлений (изменению размера образца, приводящему в некоторых случаях к образованию зазора между стенками тигля и образцом) и вспучиванию образцов (вследствие выделения газовой фазы), которые вызывают появление на кривой ДТА так называемого ложного эффекта и отклонению кривой от базисного положения.

Атмосфера в печи термической установки может быть статической или динамической, различной по составу - нейтральной, окислительной, восстановительной. Она существенно сказывается на характере кривых ДТА и значительно влияет на изменение массы анализируемого вещества. Известно, что начало и продолжительность реакций дегидратации зависят от парциального давления паров воды, разложение карбонатов определяется парциальным давлением CO_2 и O_2 в печи, обуславливающим окислительные реакции. Изменяя параметры среды, можно регулировать температуры диссоциации и дегидратации исследуемого вещества, стимулировать или подавлять реакции окисления и восстановления. Поэтому предпочтительно проведение эксперимента в динамической обстановке, которая обеспечивается за счет нагнетания или регулирования скорости соответствующего газового потока. Разумеется, что в условиях изменяющихся параметров среды все они должны строго контролироваться, а их влияние учитываться при расшифровке кривых ДТА.

Помимо вышеуказанных, на форму дифференциальных кривых оказывают влияние неполадки технического характера, которые в процессе нескольких опытных регистраций должны быть обязательно выявлены и устранены. К их числу относятся: неравномерное распределение температуры в рабочем пространстве печи, несимметричное расположение держателя термопары и тиглей по отношению к ее стенкам, глубина погружения горячих спаев термопары в тиглях с изучаемым веществом и эталоном, быстродействие и чувствительность регистратора и некоторые др.

6. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ДТА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ МИНЕРАЛОВ.

Изучение минералов и горных пород методом получения дифференциальных кривых нагревания (термограмм) дает преимущественную возможность: а) проводить качественный фазовый анализ - идентифицировать неизвестный минерал, отобранный и подготовленный для термического анализа, или диагностировать минералы, находящиеся в смесях (горных породах), без их специального выделения; б) осуществлять количественный анализ, т.е. устанавливать процентное (объемное) содержание одного или нескольких компонентов в полиминеральных образованиях.

6.1. Качественный фазовый термический анализ минералов и их природных смесей.

Под качественным фазовым термическим анализом методом ДТА подразумевается, как отмечалось, установление (определение) отдельных минеральных видов и их разновидностей либо в составе монофракций, либо в природных агрегатных скоплениях по термическим характеристикам - кривым ДТА. Анализ основан на том положении, что большинство тепловых эффектов, протекающих в веществе, и характерные для них температуры остаются неизменными независимо от того, находится ли взятое вещество в чистом виде или же в смеси с другими веществами при условии, что вещества, входящие в данную смесь, не вступают при нагревании в твердофазовое химическое взаимодействие. Иными словами, каждый минерал претерпевает своеобразные превращения (реакции) с сопутствующими тепловыми эффектами в определенных температурных интервалах, которые характерны только для него и являются поэтому диагностическими. Исключением являются эффекты плавления и кипения, которые во многом зависят от наличия примесей и не могут вследствие этого служить целям идентификации.

Диагностика неизвестного минерала, для которого получена кривая ДТА, производится, как правило, методом сравнения с эталонными кривыми ДТА минеральных фаз, приводимых в справочной литературе. В виде эталонных можно использовать кривые ДТА для минералов с известным химическим составом, рентгеновским анализом, с четкими геометрическими характеристиками для эндо- и экзотермических эффектов, полученные в строго постоянных экспериментальных условиях и на установках того же типа,

что и кривая изучаемого материала. При сравнении ДТА кривой анализируемого минерала с эталонной кривой ДТА необходимо руководствоваться в первую очередь внешним сходством обеих кривых. Следует также обращать внимание на близость температур аналогичных эффектов и соотношение размеров их площадей.

В качестве сводного атласа эталонных кривых, дающего наряду с внешней формой также и интерпретации природы термических эффектов, можно использовать таблицы кривых ДТА, составленные коллективом сотрудников ВСЕГЕИ под редакцией В.П.Ивановой (Термический анализ.....1974). В этой книге приведены эталонные термограммы для почти 700 минеральных видов различных классов и некоторых горных пород, полученные на термических установках одного типа (УТА-1, ТУ-1м) в аналогичных экспериментальных условиях. Предварительную идентификацию анализируемых фаз в этом случае можно проводить с помощью определителя минералов по температурам термических эффектов (табл.2). Наиболее полным справочником, в котором сконцентрированы сведения по термографической характеристике более чем 1500 кривых ДТА минералов, неорганических и органических соединений, достаточные, чтобы служить в качестве эталонных, является определитель-картотека, составленная Р.Маккензи.

Полное совпадение полученной термограммы мономинерального образца по характеру (температурному интервалу, интенсивности) и знаку (эндо- или экзо-) зарегистрированных эффектов с эталонной кривой ДТА (внешнее сходство обеих кривых) является надежным основанием для однозначного отождествления изучаемого минерала. Подобное отождествление значительно усложняется при анализе поликомпонентных образований. В этом случае общая термограмма смеси минералов представляет собой наложение (сложение) индивидуальных картин (эффектов) каждой фазы. При этом величины термических эффектов находятся в определенной пропорциональной зависимости от любого из минералов в анализируемой пробе. Это приводит нередко к частичному совпадению (перекрытию) температур термических эффектов, принадлежащих разным минералам, что отражается либо в виде увеличения (при совпадении одинаковых по знаку эффектов), либо уменьшении (при совпадении разных по знаку эффектов) интенсивностей пиков или даже полному исчезновению одного из эффектов за счет другого. Иногда расширение интервала “истинных” температур эффектов у некоторых минералов обусловлены также изоморфными замещениями и механическими примесями, степенью дисперсности и совершенством их структуры.

Отправным моментом при отождествлении отдельных минералов в смеси являются их неперекрывающиеся эффекты (хотя бы один) с интерпретацией всех остальных с учетом вышеуказанных осложнений. Во избежание перекрытий и получения надежных результатов очень часто прибегают к предварительному разделению исходной пробы на ряд фракций (по плотности, крупности и др.), получению концентратов соответствующей химической чистоты (обработке теми или иными химическими реагентами для удаления примесей карбонатов, органического вещества или же активизации конкретных термических эффектов), приводят эксперимент в атмосфере инертных газов (азот, углекислый газ и т.д.) в вакууме или под давлением, получают кривые охлаждения. Подобный комплексный анализ исследований способствует получению однозначных диагностических результатов.

Таблица 2

Определитель некоторых минералов по температуре термического эффекта

Температура эффекта, °С	М и н е р а л
100-115	гипс, алюминит
120-140	алюминит, вермикулит, галлуазит, гидрогематит, серпентин, лимонит, метагаллузит, сепиолит

150-200	аллофан (вермикулит), гидробиотит, гидромусковит, гипс, глауконит, серпентин, монтмориллонит, алюминит
220-300	боксит, вермикулит, гидробиотит, гидрарагиллит, манганит, нонтронит, сингенит
310-400	бейделлит, вермикулит, гетит, гидромагнезит, гипс (экз.), манганит (экз.), полиганит, саганит, сидерит
400-450	анальцим, арагонит, брусит, гидромагнезит, натролит, сидерит
460-500	алунит, мусковит, родохрозит
505-550	боксит, (алунит), гидромагнезит (экз.), глауберит, диаспор, манганит, (мусковит), нонтронит
555-600	боксит, бейделлит, галлуазит, гидромагнезит, глауконит
650-700	диккит, серпентин, манганит, монтмориллонит (накрит)
700-750	алунит, анкерит, доломит, (змеевик), пирофиллит, родохрозит (экз.)
750-800	алунит, нонтронит (экз.), пирофиллит
800-850	анкерит, алюминит, серпентин (экз.), сепиолит
850-900	кальцит, анкерит, доломит, алюминит, арагонит, монтмориллонит, мусковит, серицит, тальк, ксонтолит
900-950	браунит, нонтронит (экз.), парагонит, лепидолит, (тальк)
950-1000	аноксит (экз.), боксит (экз.), галлуазит (экз.), диккит (экз.), каолинит (экз.), манганит, метагаллуазит (экз.), монтмориллонит (экз.), накрит (экз.), пиролюзит, аллофан (экз)
1000-1200	биотит, гаусманит, гидромусковит, манганит, парагонит, флогопит, пиролюзит, серицит, стронцианит

6.2. Количественный фазовый термический анализ

В основе количественного определения отдельных минералов в сложной полиминеральной смеси находится зависимость, согласно которой величина термического эффекта пропорциональна массе термоактивного компонента (минерала) при условии, что компоненты в смеси не реагируют друг с другом, т.е.

$$\Delta S = km, \quad (6.2.1)$$

где ΔS - величина термического эффекта;
 m - масса термоактивного компонента;
 k - коэффициент пропорциональности.

В качестве меры величины термического эффекта обычно принимается площадь, заключенная между дифференциальной кривой и нулевой линией, специально проведенной через точки максимальных перегибов пика, реже используют амплитуду термического эффекта. Площадь измеряется непосредственно по термограмме различными методами с помощью планиметра, палетки, методом взвешивания и трапеций или электромеханическими интеграторами и т.д. Коэффициент пропорциональности (k) не является величиной строго постоянной и зависит в значительной степени от состава и свойств веществ анализируемой смеси и условий проведения эксперимента. Наиболее простым способом количественного определения содержания минералов является метод так называемой градуировочной (калибровочной) кривой, которая дает возможность устанавливать графическую зависимость между ΔS и m в уравнении (6.2.1), т.е. учитывать вариации коэффициента пропорциональности (k).

Построение калибровочной кривой производится следующим образом. Предварительно готовятся эталонные смеси аналогичного минералого-петрографического состава, что и у изучаемых образцов, с известным возрастающим содержанием определенного компонента, например 10, 20, 30% и т.д. Далее, беря одну и ту же навеску для каждого эталона, в одних и тех же условиях эксперимента, получают соответствующие термо-

граммы, на которых с максимальной точностью измеряют площадь определенного термического эффекта.⁵ По найденным значениям строится график: абсцисса - известное содержание термоактивного минерала в смеси в %, ордината - площадь соответствующего пика в мм² (рис.11). Процентное же содержание исследуемого минерала в изучаемых образцах подвергшихся также термическому анализу со строгим соблюдением тех же самых экспериментальных условий, устанавливают по замеренным площадям пиков аналогичных термических эффектов, что и в случае эталонов, с использованием заранее составленной калибровочной кривой.

По всей простоте охарактеризованного метода основным его недостатком являются значительные трудозатраты по составлению эталонов и их термографированию, т.к. для достижения точных количественных определений необходимо градуировочную кривую строить по большому количеству точек. Разработаны и другие методики количественного термического анализа. Среди них пропорциональный метод, метод совмещенного эталона (стандартной смеси) и др. Так расчет искомой массы определяемого минерала в менее трудоемком и вместе с тем менее точном пропорциональном методе осуществляется на основе уравнения:

$$m_i = m_a \cdot \Delta S_i / \Delta S_a, \quad (6.2.2)$$

где m_a - масса чистого термоактивного минерала;

m_i - масса термоактивного минерала в изучаемой смеси;

ΔS_a - площадь термического эффекта на кривой ДТА для чистого минерала;

ΔS_i - площадь термического эффекта на кривой ДТА для термоактивного минерала в смеси.

Несмотря на то, что методы количественного фазового термического анализа с помощью кривых ДТА являются довольно кропотливыми и сравнительно не очень точными, они все же нашли, благодаря быстрой и дешевой, практическое применение при изучении минералогического состава многих геологических объектов в условиях производства серии однотипных анализов. Особенно эффективно использование этих методов для определения кальцита, магнезита и доломита в карбонатах, каолинита и гидраргиллита в бокситах, кварца в горных породах и некоторых других случаях. Полученные результаты оказываются вполне приемлемыми при точности определения, в пределах допустимой погрешности 3-5%.

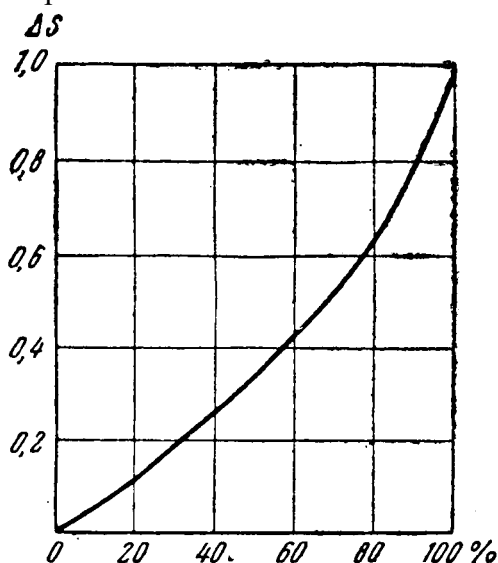


Рис. 11. Калибровочная кривая.

⁵ Следует отметить, что не все фазовые превращения (пики) пригодны для количественных определений из-за плохой воспроизводимости. Например, экзотермический эффект для каолинита, площадь которого меняется в зависимости от чистоты пробы.

7. ТЕРМОГРАВИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

Одним из наиболее ранних и широко используемых в разных областях науки является метод исследования, основанный на учете изменения массы изучаемых веществ при нагревании до высоких температур, который получил название термовесового или термогравиметрического анализа. Изменение массы минералов во время нагрева определяется главным образом удалением из них воды (дегидратация), выделением газообразной фазы (CO_2 , SO_3 , F , Cl и других летучих компонентов), окислением продуктов разложения (например, превращения Fe^{2+} в Fe^{3+}), что приводит в большинстве случаев к потерям в весе и лишь иногда к его увеличению.

Простейшим образом кривую изменения веса изучаемого вещества можно получить методом так называемого изотермического ступенчатого нагрева. С этой целью одну и ту же навеску исследуемой пробы последовательно доводят до постоянного веса при различных возрастающих температурах (100°C , 200°C , 300°C и т.д.), при которых проводят взвешивание. На основании полученных табличных данных строят кривую изменения веса (рис.12) в координатах: абсцисса-температура, ордината-вес пробы (или потеря веса в процентах). В практике термического анализа предусмотрена возможность получения подобных кривых в процессе непрерывного нагрева при помощи динамического взвешивания. Непрерывная фиксация изменения массы позволяет с высокой степенью точности устанавливать характер большинства физических, химических или физико-химических процессов, протекающих в веществе.

Во всех термических установках имеется термовесовой блок особой конструкции, который позволяет записать (фото- или иным способом) график изменения массы изучаемого вещества P в зависимости от температуры T или времени t в виде характерной термогравиметрической (термовесовой) ТГ кривой:

$$P = f(T) \quad \text{или} \quad P = f(t) \quad (7.1)$$

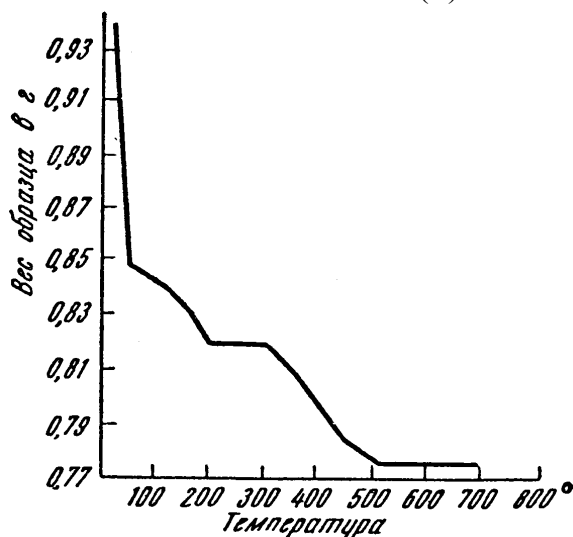


Рис. 12. Кривая изменения веса.

Такая ТГ кривая называется нормальной или интегральной и показывает изменение (потерю) массы изучаемого вещества от начала и до конца нагрева, нередко ее называют также кривой потери веса (массы). Примечательно, что термовесовая кривая регистрируется параллельно с дифференциальной кривой нагревания в одном опыте в аналогичных условиях режима разогрева печи и на одном и том же листе фотобумаги (рис.13). Внешняя форма интегральной ТГ кривой дает возможность судить о термической стабильности или неустойчивости изучаемого вещества; об образовании промежуточных продуктов разло-

жения, а также о химизме и кинетике термических реакций по стадиям процесса или в целом.

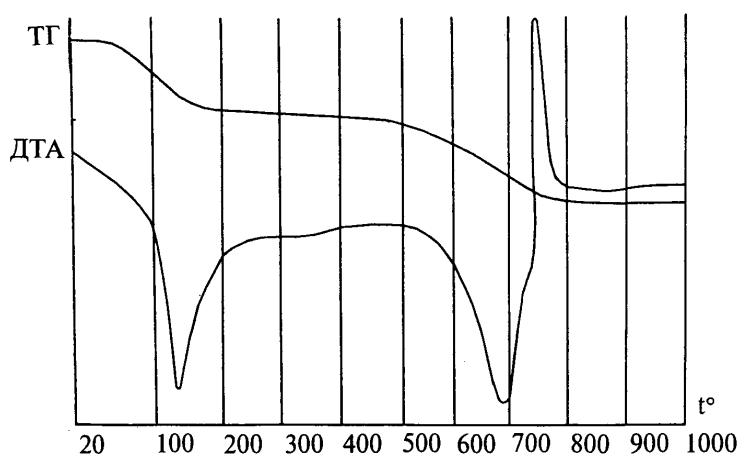


Рис.13. Кривая изменения массы изучаемого вещества (ТГ) и дифференциальная (ДТА) кривая нагрева, полученные на установке ТУ-1 м.

Характерными геометрическими элементами термогравиметрической кривой (ТГ) для одностадийного разложения (рис.14) являются: точка В, при которой начинается разложение, т.е. это температура (T_1),⁶ при которой заметно общее изменение массы; точка С, соответствующая окончанию реакции при температуре T_2 , когда изменение массы достигает максимального значения. Точка T_S является точкой перегиба кривой ВС и имеет важное значение при изучении кинетики процесса разложения. Температурный интервал, в котором протекает соответствующая реакция, определяется как разность начальной и конечной температур, т.е. $T_1 - T_2$. Для эндотермических реакций разложения T_1 и T_2 возрастают с увеличением скорости нагрева, причем T_2 растет быстрее, чем T_1 .

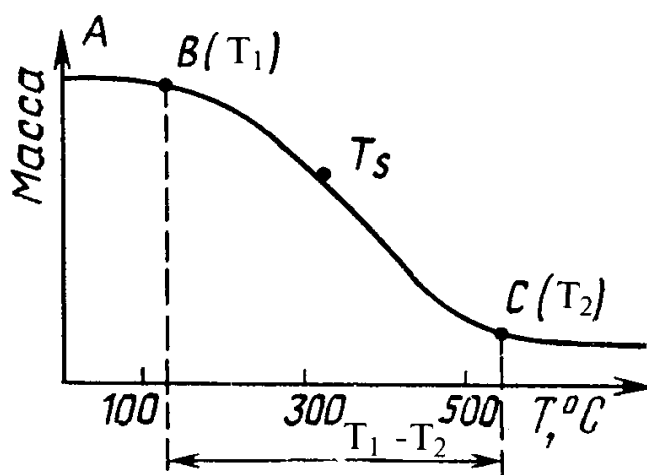


Рис. 14. Идеальная термогравиметрическая ТГ кривая.

При расшифровке интегральных кривых потери веса в практике термического анализа минеральных образований очень часто возникают большие трудности, особенно в случае частичного перекрытия процессов разложения, принадлежащих разным компонентам анализируемой смеси. Значительное облегчение в интерполяции простой кривой потери веса при этом дает получение дифференциальной кривой потери веса (ДТГ), которая

⁶ Точка T_1 не обязательно соответствует истинной температуре разложения (в смысле физической константы), так как она зависит от чувствительности установки и условий проведения опыта.

является графической производной по температуре (времени) от функции изменения веса исследуемого вещества $\frac{dP}{dT} = f(T)$, т.е. производной от (7.2).

Построение кривой ДТГ можно осуществить методом графического дифференцирования предварительно записанной простой (интегральной) кривой. Для этого необходимо сначала вычислить разность двух значений массы P для температур, отличающихся между собой, например, на 50°C . С этой целью на ТГ кривой (рис.15а) линейкой промеряют высоту (ординату H) для соответствующих температур (100, 150, 200, 250, 300°C и т.д.), а затем вычисляют разность полученных величин (табл.3). По вычисленным точкам (ΔH) производят построение ДТГ на миллиметровке в координатах: абсцисса- T , ордината- ΔH (рис.15б).

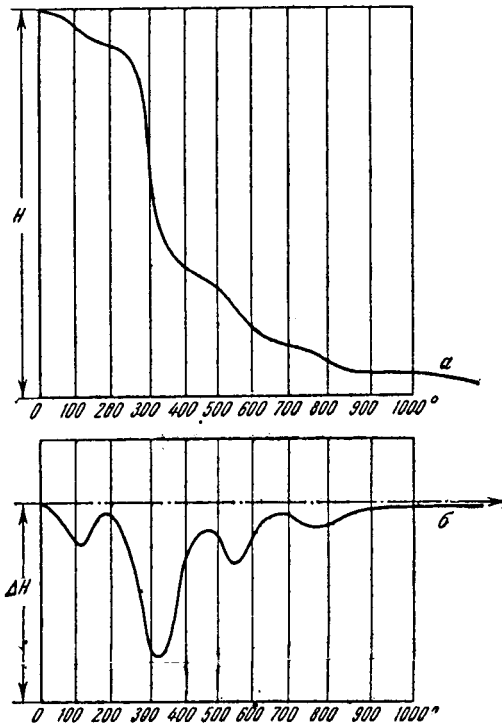


Рис. 15. Простая кривая потери веса (а) боксита и построенная по ней дифференциальная кривая потери веса (б).

Таблица 3

Расчет для графического построения дифференциальной кривой потери веса боксита

$T, ^{\circ}\text{C}$	$H, \text{мм}$	$\Delta H, \text{мм}$	$T, ^{\circ}\text{C}$	$H, \text{мм}$	$\Delta H, \text{мм}$
0	85	0	550	18	5
50	84	1	600	12	6
100	81	3	650	11	1
150	79	2	700	10	1
200	77	2	750	8	2
250	74	3	800	5	3
300	42	32	850	4	1
350	29	15	900	3	1
400	27	2	950	3	0
450	26	3	1000	3	0
500	23	3			

В настоящее время существуют термографические установки (в частности “Дериватограф”), которые позволяют одновременно с ТГ кривой автоматически регистрировать производную ДТГ путем электронно-механического или только электронного дифференцирования сигналов. Одновременная запись ТГ и ДТГ имеет ряд преимуществ и прежде всего: а) по кривым ДТГ, отличающимся хорошей воспроизводимостью, более точно оп-

ределяются температуры начала и конца процесса термического разложения, а по пику ДТГ кривой устанавливаются температуры максимальных скоростей реакций; б) по максимуму пиков ДТГ кривых лучше различать перекрывающиеся стадии процессов; в) по площади, заключенной между ДТГ кривой и нулевой линией, адекватно отражающей изменение массы термоактивного компонента, проводить количественное определение минералов в горных породах. Кроме того, получение дифференциальных кривых потери веса в целом увеличивает разрешающую способность термогравиметрического метода и дает возможность количественно оценить незначительные эффекты изменения веса в изучаемом веществе. Вместе с тем, кривые ДТГ, так же как и ТГ, не отражают все термические эффекты, которые могут иметь место при нагревании минералов. Так, например, на ТГ и ДТГ кривых не фиксируются полиморфные превращения, вследствие того, что они не сказываются на изменении веса. Поэтому для всесторонних исследований необходимо наряду с ТГ и ДТГ кривыми получать также простые и дифференциальные кривые нагревания (термограммы), причем запись всех кривых производить в одном опыте из одной и той же навески.

Особенно эффективно применение термовесового анализа в сочетании ДТА для количественного определения отдельных минералов в минеральных смесях и горных породах. Содержание соответствующих минералов в пробе оценивается при этом по количеству выделенных газообразных продуктов в результате диссоциации и дегидратации минеральных фаз, разлагающихся при различных, но всегда определенных температурах. Хорошие результаты количественного анализа, применяемого в условиях массовых исследований однотипных проб, были получены при изучении карбонатных пород, таких как доломит, доломитизированный известняк. По скачкообразным изменениям веса этих пород, выраженных в процентах, вычислялись содержания магнезиального (потери в весе в интервале 700-860⁰С) и кальциевого (потери в весе в интервале 900-950⁰С) карбонатных компонентов, а далее - доломита и кальцита. Для быстрого вычисления количеств Ca[CO₃] и Mg[CO₃] по найденным значениям CO₂ в лабораторной практике применяют заранее составленные таблицы или расчетные графики. Разработаны также методики комплексного анализа высокоглиноземистых пород на содержание в них кварца, каолинита, диаспора и пиррофиллита, оценка качества бокситов по потерям от прокаливания и т.д.

8. ПОДГОТОВКА ПРОБ ДЛЯ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Подготовка качественных рабочих проб для термического анализа проводится специалистами геологической службы в зависимости от целей исследования различными способами. Если задачей анализа является диагностика или выявление некоторых типичных особенностей минерала, требуется получить его чистый однородный концентрат-монофракцию. Вследствие того, что отбор монофракции минерала требует значительных материальных затрат и времени, желательно проводить анализ пробы как можно меньшей массы. Оптимальной в этом случае, учитывая достижения современного термоаналитического приборостроения, является масса не менее 10 мг, обычно более - до 50-60 мг. В случае качественного и количественного анализа минеральных смесей различного состава, когда количество материала, как правило, не лимитировано, отбор представительной пробы минимального веса 1-2 гр. осуществляется по обычной схеме, путем последовательного дробления и квартования (исходя из формулы Ричардса-Чеччота) отобранного материала.

Крайне важным элементом пробоподготовки для термического анализа является окончательное измельчение отобранной навески. Практикой установлено, что наиболее оптимальной для анализа, мало сказывающейся на термическом поведении минералов, является фракция 0.074 мм. Более крупный материал может давать на кривых ДТА и ТГ ложные эффекты. Слишком тонкое измельчение, в процессе обработки пробы, приводит к изменению ее химического и фазового состава, появлению аморфного компонента. При

исследовании глинистых минералов, наоборот, целесообразно использовать фракцию $<0,001$ мм.

В прямой зависимости от минерального состава проб используют несколько способов измельчения образцов: растиранием, настригом и нарезанием.

Обычный метод истирания проб в агатовой ступке при помощи вращательных движений пестика рекомендуется при исследовании наиболее устойчивых минералов, в состав которых не входит вода, летучие компоненты или большое количество Fe^{2+} , Mn^{2+} и других элементов, переходящих в процессе измельчения из низшей валентности в высшую. Измельчать пробу следует очень осторожно и недлительно. При этом оптимально мокрое растирание с добавлением 2-3 мл. спирта. Во избежание переизмельчения рекомендуется неоднократное просеивание. Длительное измельчение минералов, например, слюд, серпентина, хлоритов, сульфатов (гипс), т.е. содержащих кристаллогидратную и конституционную воду, вследствие их частичного нагревания приводит к диссоциации, дегидратации минералов, окислению в их составе химических элементов, имеющих переходную валентность, частичному или полному разрушению кристаллической решетки. Все это сказывается на термической характеристике пробы, обуславливая частичное или полное уничтожение на кривой ДТА соответствующих эндотермических эффектов или понижению их температуры, в отдельных случаях появлению новых как эндо-, так и экзотермических пиков. С целью нивелирования подобных явлений дезинтеграцию проб, содержащих вышеуказанные минералы, предпочтительно осуществлять путем тонкого послойного соскабливания с образца при помощи лезвия бритвы или ножа. При подготовке к термическому анализу крупнокристаллических слюд их не следует растирать, а необходимо лишь мелко нарезать ножницами, бритвой или ножом в виде тонких ленточек.

Следует подчеркнуть, что в конкретных случаях подготовки аналитических проб исходных минеральных смесей с целью избежания наложения термических эффектов, принадлежащих одному минералу, присутствующему нередко в виде незначительных примесей, на другой, анализируемые навески подвергаются предварительной обработке химическими реагентами. Так от мешающих при идентификации серпентиновых и глинистых минералов карбонатных составляющих проб избавляются путем воздействия ацетатом аммония, подкисленным уксусной кислотой до pH 3-4,5. Чтобы удалить органическое вещество, присутствующее часто во фракциях глинистых минералов, прибегают к двух-трехкратной обработке проб концентрированной перекисью водорода при нагревании на водной бане до $50-60$ °C; а для уменьшения влияния хлоридов на термические реакции карбонат- и глинистых проб, последние промывают водой и т.д. При этом часто термические исследования проводят параллельно на пробах различной химической чистоты, как природных, так и подвергнутой обработке материала. Сопоставление термоаналитических характеристик подобных анализов способствует более достоверной расшифровке кривых ДТА и соответственно точной диагностике по ним минералов.

Само собой разумеется, что для получения воспроизводимых кривых во избежание варьирования эндотермического эффекта при 100 °C все пробы, поступающие на термический анализ, должны иметь одну и ту же стандартную влажность. С этой целью они выдерживаются несколько дней в вакуумном эксикаторе над насыщенным раствором $Mg(NO_3) \cdot 6H_2O$ или $Ca(NO_3) \cdot 4H_2O$.

9. АППАРАТУРА ДЛЯ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Первый прибор для термического анализа был сконструирован в 1903 г. акад. Н.С.Курнаковым и назывался пирометром. Основные идеи, воплощенные в этом приборе, используются при конструировании термоаналитической аппаратуры вплоть до самого последнего времени, изменяется лишь их техническая реализация в связи с расширением

целей и задач исследования, а также общим прогрессом в электронике и машиностроении. При этом развивается два направления. Первое направление предусматривает выпуск относительно дешевых и простых приборов для ДТА и ТГ анализа, которые находят применение преимущественно в производственных геологических организациях для решения практических задач. Второе - решает вопросы создания приборов для комплексного термического анализа, применяющихся при проведении научно-исследовательских работ и позволяющих одновременно регистрировать (нередко осуществлять сбор, хранение и обработку) совокупность различных физических свойств веществ, а также проводить анализ газообразных продуктов, образующихся в процессе термического разложения.

В общем случае все термические установки, выпускаемые серийно как отечественными, так и зарубежными фирмами, а также смонтированные в некоторых лабораториях, состоят из следующих базовых узлов:

- а) печи или нагревательного устройства с оборудованием, обеспечивающим равномерный нагрев по заданной программе;
- б) блока простой и дифференциальной термопары с тиглями для эталона и исследуемого вещества;
- в) приспособления для постоянного взвешивания анализируемой пробы в процессе нагрева (термовесового блока);
- г) электроизмерительных приборов и устройств для автоматической регистрации кривых нагревания (в простейшем варианте кривых ДТА и ТГ).

Установки для комплексного термического анализа комплектуются кроме того дополнительными приставками для дилатометрических и термомагнитных и др. измерений, термогазтитрометрическим устройством (в некоторых вариантах в комбинации с хроматографом или масс-спектрометром), приспособлениями для контроля газовой атмосферы или вакуума в печи и т.д.

В качестве примера рассмотрим принципиальную схему и конструктивные особенности одной из широко используемых в практике геолого-минералогических исследований термической установки ТУ-1м (рис.16), предназначенной для одновременной регистрации дифференциальной кривой нагревания и кривых изменения веса исследуемого вещества ускоренным методом при проведении массовых термических анализов минералов, горных пород и руд. Внешний вид этой установки, состоящей из двух блоков - термического (1) и осветительно-весового (2), представлен на рис. 16.⁷ Термический блок располагается на столе, либо специальной горизонтальной закрепленной полочке, поддерживаемой кронштейнами; осветительно-весовой блок крепится на вертикальной капитальной стене.

Основным элементом термического блока является нагревательное устройство в виде вертикально расположенной трубчатой печи (3) - керамического круглого держателя с нагревательной спиралью из нихрома или платины, который находится в металлическом корпусе, заполненном термоизоляционным материалом (шамотом). Концы спирали подсоединены к токопроводящим шинам - стержням, изолированным от корпуса, с помощью которых печка устанавливается в контактные гнезда термического блока и жестко закрепляется относительно комбинированной дифференциальной термопары. Последняя, состоящая из простой и дифференциальной термопар, заключена в 4-х канальный фарфоровый стержень, на который устанавливаются два тигля так, что горячие спаи термопар оказываются в центре этих тиглей. Регулировочными винтами добиваются расположения комбинированной термопары с тиглями в середине безградиентной зоны нагрева печи. Для повышения производительности термическая установка комплектуется двумя печками: одна находится в работе, вторая в это время охлаждается с помощью настольного вентилятора.

⁷ Осветительно-весовой блок показан со снятой боковой стенкой.

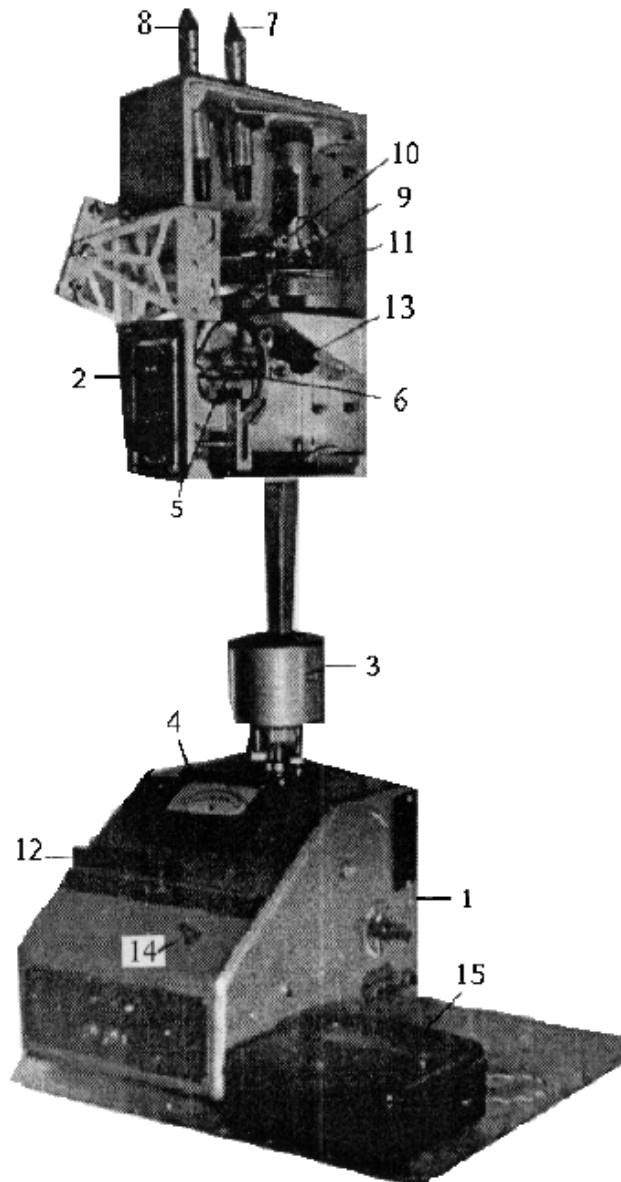


Рис. 16. Термическая установка ТУ-1м.

1 - термический блок; 2 - осветительно-весовой блок; 3 - нагревательная печь; 4 - вольтметр; 5 - весовое устройство; 6 - коромысло весового устройства; 7,8 - осветители; 9 - гальванометр; 10,11 - поворотные зеркала; 12 - щель фотокассеты; 13 - осветитель отметчика температур; 14 - кнопочный прерыватель; 15 - милливольтметр.

Равномерный нагрев печи во времени осуществляется путем изменения напряжения, подаваемого на спираль нагревательного устройства с помощью регулируемого автотрансформатора, ручка которого выведена слева на корпусе термического блока. Режим подачи напряжения, контролируемый показателями вольтметра (установлен на передней наклонной части корпуса - 4) осуществляется оператором вручную с использованием соответствующих табличных данных, полученных для каждой печи в процессе нескольких предварительных нагревов. Время нагрева печи от 20°C до максимальной температуры 1100°C - 15 мин.

В термическом блоке имеется гнездо для помещения съемной фотокассеты-барабана. Фотокассета, снабженная продольной щелью с регулируемой шторкой, заряжается фотобумагой размером 12 x 20 см. Устанавливается она на ось редуктора, приводимого во вращение специальным мотором. Скорость вращения фотокассеты - один оборот за 15 мин. полного цикла нагрева.

Весовое устройство (5) предназначено для регистрации изменения веса анализируемого вещества в процессе его нагрева. Главным рабочим элементом его является коромысло (6) с закрепленным на нем зеркальцем. На один конец коромысла (правый) устанавливается на подвеске кварцевый тигель, второй конец снабжен уравновешивающим противовесом-грузом. С помощью специального приспособления и соответствующей рукоятки кварцевый тигель, в который помещают исследуемое вещество в количестве 0,1 - 0,2 гр., можно поднять несколько выше коромысла или опустить на него. В опущенном (подвешенном на коромысле) состоянии тигель оказывается расположенным в средней части нагревательной печи (безградиентной зоне) чуть выше блока комбинированной термопары с находящимися на нем керамическими тиглями. Таким образом все тигли: как кварцевый с анализируемым веществом, необходимым для регистрации кривой изменения веса, так и керамические с эталоном и тем же самым анализируемым веществом, предназначенным для получения дифференциальной кривой нагревания, находятся под воздействием одной и той же температуры нагрева.

Регистрация дифференциальной кривой нагревания и одновременно изменения веса исследуемого вещества в процессе нагрева осуществляется в установке ТУ-1м автоматическим способом с применением соответствующей оптической схемы. Для нанесения дифференциальной кривой нагревания в схеме используется осветитель - 7 (с электролампочкой, конденсором и щелью), дающий узкий пучок света, который направляется на зеркало гальванометра - 9 (типа М17/2). Зеркало гальванометра (после определенной коррекции) в зависимости от величины термоЭДС дифференциальной термопары изменяет свое положение, закручиваясь вокруг вертикальной оси вправо или влево (относительно фронтальной плоскости вертикальной стены) на тот или иной угол, что обуславливает отклонение отраженного от этого зеркала светового луча. Последний, преломленный дополнительными плоскими зеркалами, направляется на щель фотокассеты - 8 (при открытой шторке) и попадает на фотобумагу в виде контрастной световой точки. Предусмотренное вращение фотобарабана и синхронное с ним перемещение вдоль щели отклоненного светового луча позволяет зафиксировать на фотобумаге дифференциальную кривую нагревания. Подобным же образом записывается и кривая изменения веса. Пучок света от аналогичного осветителя (8) направляется в этом случае на зеркало коромысла весового устройства. Отклонение коромысла от горизонтального положения, вследствие уменьшения, реже увеличения веса вещества в процессе нагрева, приводит к смещению отраженного "зайчика", направляемого через систему плоских зеркал на щель фотокассеты.

Кроме того, оптической системой предусмотрена возможность с помощью осветителя отметчика температур (13) и кнопочного прерывателя (14) фиксировать на фотобумаге (руководствуясь показаниями отдельно расположенного милливольтметра - 15) температуру разогрева печи через каждые 100°C (в случае необходимости через 50°C или 20°C), а также отмечать положение "нулевой" линии, регистрирующей начало отсчета веса пробы.

Типичная картина регистрации кривых ДТА и ТГ на установках ТУ-1м, после проявления фотобумаги, имеет вид, представленный на рис.13.

Другие установки для термического анализа, позволяющие автоматически регистрировать изменения комплекса различных физических свойств веществ из одной навески при нагревании или охлаждении отличаются друг от друга:

а) типом нагревательных устройств и диапазоном температур для проведения исследований. Наряду с широко используемыми элементами сопротивления (в виде проволоки и ленты) нагрев печи может осуществляться инфракрасным излучением, высокочастотным генератором или путем циркуляции нагретых или охлажденных растворов (газов) через катушку-змеевик. Созданы установки, термографические исследования в которых проводят обычно не только до максимальных температур 1000°C - 1500°C , но и более широким температурном интервале от 190 до $+2700-3000^{\circ}\text{C}$;

б) оборудованием, обеспечивающим нагрев по заданной программе и с различными скоростями в пределах от 0,1 до 300^oС/мин. Большинство установок снабжено специальными регуляторами различного типа - механическими, электронными с обратной связью, микропроцессорами и др.;

в) возможностью создания соответствующей атмосферы (воздушной, в различных газовых средах или динамическом газовом потоке) вакуума или давления в нагревательной печи и обеспечения контроля за указанными параметрами;

г) методом регистрации кривых нагревания - преимущественно потенциометрическим или фотоспособом.

В последнее время для исследования минерального сырья широко используется венгерский термоанализатор "Дериватограф" (фирма Мон). Последние его модели "Дериватограф 1500Д" и "Q-1500Д", выпускаемые в настольном варианте, позволяют получать на одной термограмме температурную (простую - Т) и дифференциальную кривую нагревания (ДТА), а также синхронно простую (ТГ) и дифференциальную кривую потери веса (ДТГ) в рабочем интервале температур от 0^oС до 1500^oС. Тиристорный программный регулятор прибора обеспечивает дискретный выбор скорости нагревания от 0,6 до 20 град/мин.⁸ Результаты регистрируются самопишущим потенциометром на диаграммной ленте. Дериватограф укомплектован dilatометрической приставкой и может быть снабжен термогазтитрометрическим устройством, позволяющим записывать одновременно с раннеуказанными кривыми (Т, ДТА, ТГ и ДТГ) термогазтитрометрическую кривую - ТГТ (эквивалентную количеству выделившегося газа) и дифференциальную термогазтитрометрическую кривую - ДТГТ (рис.17), а также количественно определить CO₂, SO₂, SO₃, H₂O и другие газообразные фазы, выделяющиеся из образца при нагревании до 1500^oС.

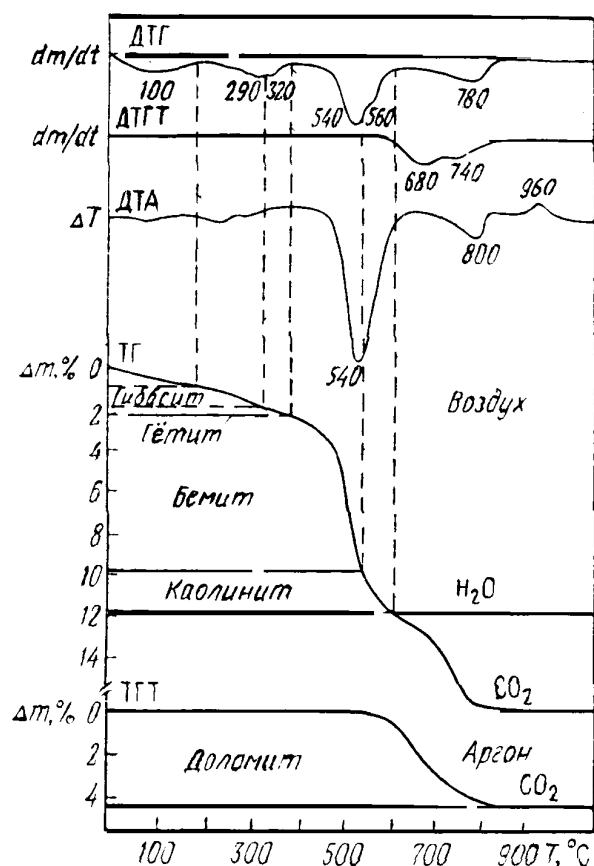


Рис.17. Результаты комплексного термического анализа образца боксита.

Кривые: дифференциально-термического анализа (ДТА), термогравиметрического анализа (ТГ), дифференциальной термогравиметрии (ДТГ), термогазтитрометрии (ТГТ) - кривая расхода титрующего раствора, эквивалентного количеству поглощенного газа - и дифференциальной термогазтитрометрии (ДТГТ) - кривая изменения скорости расхода титрующего раствора.

⁸ Предусмотрена также работа прибора в квазитермическом и квазиизотермическом режимах

Существенного прогресса в разработке новых приборов для термического анализа достигли фирмы “Меттлер” (Швейцария), “Сетарам” (Франция), “Ричаку-Денки” (Япония), “Нетч” (Германия), “Перкин-Эльмер”, “Дюпон” (США) и др. Приборы этих фирм для комплексного термического анализа отличает широкий температурный диапазон (включая область отрицательных температур), контролируемая газовая атмосфера и вакуум в печи, применение микропроцессоров, обеспечивающих большой выбор режима и скоростей нагрева, возможностью проведения анализа газов с помощью газового хроматографа или масс-спектрометра.

10. ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ

Термолюминесценция, как разновидность общей люминесценции, представляет собой термическое освобождение избыточного суммарного энергетического запаса природных минералов. Энергетический запас в кристаллах накапливается и изменяется под воздействием разнообразных факторов, начиная с момента кристаллизации и всей последующей геологической истории существования. Под воздействием таких факторов как вхождение в решетку кристалла примесей, действия ионизирующего излучения, образуются положительные (дырки) и отрицательные (электроны) носители зарядов. Перемещаясь по решетке, электроны и дырки локализуются на дефектах кристаллической структуры, главными из которых являются структурные нарушения, дислокации и атомы элементов-примесей (активаторы и гасители). В результате этого формируются центры захвата электронов и дырок, центры электронно-дырочной рекомбинации и центры свечения. Нагрев высвобождает электроны и дырки из ловушек (в первую очередь из мелких), обуславливая их рекомбинацию с более устойчивыми дырочными (электронными) центрами. Энергия рекомбинации приводит к возбуждению центров свечения, т.е. термолюминесценции (ТЛ).

ТЛ геологических материалов исследуется главным образом путем записи интегральных кривых термовысвечивания (ТВ), которые отражают зависимость интенсивности свечения от температуры. Различия в энергии локализации зарядов на отдельных центрах обуславливают сложный характер кривых ТВ с несколькими максимумами (рис. 18). Температура максимума определяет энергетическую глубину ловушки, а интенсивность ТВ - концентрацию заполненных дефектов. Форма кривой указывает на порядок кинетики, вероятность рекомбинации и повторного захвата. Кроме того, возможно изучение спектра излучения, что позволяет дополнительно определять тип и характер центров свечения.

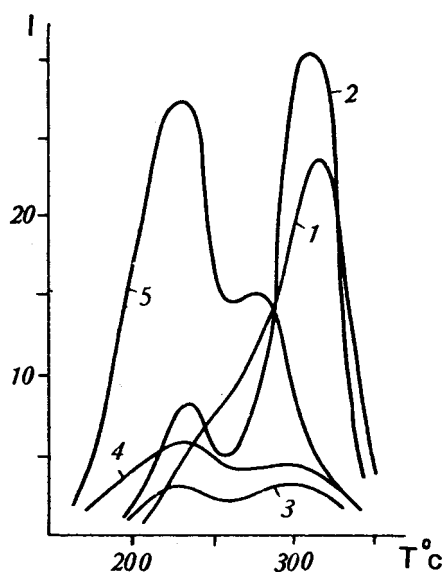


Рис. 18. Кривые термовысвечивания породообразующего кварца

1 - субвулканические кислые породы Магниторского синклиория; 2 - субвулканические кислые породы Кафанского антиклиория; 3 - синорогенные гранит-порфиры Урала; 4 - граниты Урала.

10.1. Аппаратура, методические особенности проведения ТЛ анализа и обработки полученных результатов.

Для проведения термолюминесцентного анализа минералов и горных пород используют серийно выпускаемые приборы типа “Термолюм” (рис.19). Принцип работы установки следующий. Измельченная до порошка проба равномерным тонким слоем насыпается на нагревательное устройство датчика в виде пластинки из нержавеющей стали. Для ограничения площади свечения проба накрывается соответствующей металлической маской с калиброванным круглым отверстием. Люминесцентный поток, вызванный нагреванием, попадает на катод фотоэлектронного умножителя (ФЭУ) необходимого спектрального диапазона. Сигнал с выхода ФЭУ подается на усилитель и далее на регистратор для записи кривой ТВ, что дает возможность определения общей светосуммы. Температура нагревания пробы, регулируемая путем изменения силы тока с помощью электродвигателя, сочлененного с автотрансформатором, измеряется термопарой (хромель-копелевой) и наблюдается при посредстве показывающего милливольтметра (типа М-64). Ход температуры, наблюдаемый визуально, путем специальной системы отметки фиксируется засечками через определенные интервалы на диаграммной ленте записи кривой ТВ. Подача сигнала с ФЭУ на регистратор осуществляется через делитель напряжения, что позволяет ступенчато загроублять установку и обеспечивать в пределах ленты самописца фиксацию свечения разной интенсивности, которая для различных минералов варьирует в очень широких пределах (на несколько порядков). Автоматическое нагревание испытуемой пробы от 20⁰С до 400⁰С при разных скоростях подъема температуры осуществляется на установке “Термолюм” за следующие промежутки времени: 40 сек., 2 мин., 4 мин., 10 мин., обеспечивая тем самым достаточно высокую производительность метода.

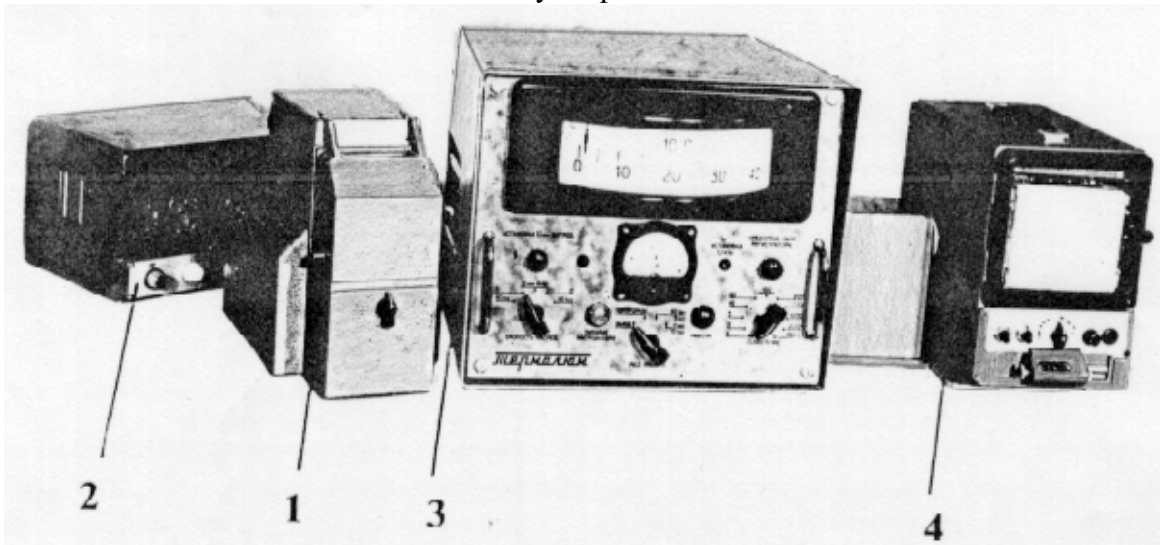


Рис. 19. Установка для термолюминесцентного анализа “Термолюм”
1 - датчик; 2 - блок питания; 3 - пульт управления; 4 - регистратор.

Обычно в качестве объекта ТЛ исследований используют порошок минерала или горной породы. Возможно применение, более трудоемких в изготовлении, тонких мономинеральных пластинок, площадь которых определяется условиями эксперимента. Порошкообразный материал должен быть по-возможности однотипным по размеру. Степень измельчения оказывает значительное влияние на эффект термолюминесценции. Поэтому наиболее оптимальной для анализа, как показывает практика, следует считать фракцию 0,1 - 0,25 мм или 0,25 - 0,5 мм. Последняя дает более интенсивное свечение. Использование более крупных фракций нежелательно из-за сильного растрескивания. Тонкое измельчение приводит к потерям интенсивности ТЛ. В то же время термолюминесцентный

анализ горных пород, с целью получения воспроизводимых результатов, целесообразно проводить из навесок порошка тонкого помола (0,07-0,2 мм).

Испытуемую пробу наносят на нагревательную пластину установки и выравнивают слой так, чтобы его толщина была примерно равна диаметру зерна. Тем самым достигается нивелирование по искажению результатов вследствие возможного градиента температур в слое (т.к. нагрев идет снизу) и поглощения светоизлучения нижних частей верхними. Это обеспечивается средней анализируемой навеской в 50-100 мг, а с учетом 3-5 замеров вес пробы для ТЛ исследований находится в пределах 200-500 мг.

Следует отметить, что воспроизводимость ТЛ и точность ее измерения в подавляющем большинстве случаев определяются стандартизацией и обеспечением неизменности экспериментальных факторов анализа. Особое внимание при этом должно быть обращено на характер и особенности диспергирования проб. Истирание их должно быть по возможности умеренным, не приводящем к нагреву испытуемого минерала и сопровождаться неоднократным просеиванием для достижения однородности материала. При этом сначала избавляются от тонкой фракции (менее 0,1 мм), а затем из остатка на сите удаляют крупные частицы (более 0,25-0,5 мм).

При анализе и сопоставлении кривых ТВ учитывают следующие параметры: общую интенсивность свечения, характер кривых и прежде всего наличие нескольких максимумов свечения, температуру начала и максимального излучения, разброс значений температур, асимметрию пиков и некоторые другие. Интенсивность ТЛ минералов и горных пород оценивают в условных единицах размерами площадей, описанных кривыми ТВ, приведенными к единой чувствительности. В пробах, где проявляется несколько максимумов свечения, помимо суммарного эффекта, определяют также площадь каждого максимума отдельно. В некоторых случаях, при наличии достаточно узких и симметричных пиков на кривых ТВ, в качестве меры интенсивности возможно сравнение высот пиков вместо площадей, хотя последнее предпочтительно, так как при этом устраняется влияние на форму кривой скорости нагрева. Важным показателем ТЛ особенностей минералов и горных пород, имеющих сложные кривые термовысвечивания (многопиковые) являются зафиксированные температуры максимумов свечения, характеризующие глубину локальных уровней. Для установления оптимальных характеристик ТЛ параметров рекомендуется каждую пробу анализировать не менее двух-трех раз и определять среднее значение во избежание возможных колебаний ТЛ из-за неоднородности материала.

Кроме природной ТЛ во многих случаях исследуют искусственную или наведенную термолюминесценцию геологических объектов. Под этим понимают ТЛ минералов и горных пород, вызванную их предварительным облучением внешними источниками, гамма-лучами, рентгеновским и другим излучением. Возбужденная таким образом ТЛ сильно зависит от дозы облучения и определяется особенностями внутреннего строения конкретного образца, зависящего в свою очередь от физико-химических условий кристаллизации, примесей и других факторов. Иными словами наведенная ТЛ характеризует присущие определенным минералам виды и особенности дефектов структуры и их комбинации. Искусственная ТЛ имеет ряд преимуществ по сравнению с природной. Она дает возможность изучать ТЛ свойства минералов многократно, в том числе и тех, которые не обладают природной ТЛ. При этом увеличение интенсивности наведенного термосвечения, вследствие полного насыщения носителей заряда на дефектах решетки, дает возможность более полно оценить энергетические параметры центров захвата, кинетику термовысвечивания, затухания светосуммы, термальной устойчивости и т.п.

10.2. Применение ТЛ анализа для решения геологических задач.

Высокая чувствительность и простота ТЛ анализа, использование при этом относительно недорогой аппаратуры, способствовали широкому внедрению этого метода в прак-

тику минералого-геохимического исследования каменного материала с целью извлечения из него дополнительной и порой очень важной информации. С помощью этого метода предпринимались попытки решения целого ряда достаточно сложных геологических задач и прежде всего:

а) определения абсолютного и относительного возраста образцов и термической истории геологических и археологических событий;

б) расчленения и увязки разреза относительно однородных как осадочных, эффузивно-осадочных и метаморфических толщ, так и разнообразных интрузивных образований;

в) использования при поисках и оценке рудопроявлений и месторождений различных полезных ископаемых, а именно - изучения структур рудных полей, выявления продуктивности и рудно-формационной принадлежности, определения зональности и глубины эрозионного среза рудных тел и т.д.

г) восстановления некоторых физико-химических параметров природных процессов минералообразования;

д) определения количественного содержания тех или иных минералов в породах и рудах, проведения палеоклиматических реставраций, исследования метеоритов и лунных пород и т.д.

Теоретической предпосылкой *определения абсолютного и относительного возраста* горных пород и минералов ТЛ методом являются следующие положения: а) сохранение и накопление светосуммы до определенного равновесного предела находится в прямой зависимости от дозы и продолжительности природных ионизирующих излучений; б) радиационное воздействие сопровождается не только дополнением готовых ловушек, но и приводит к образованию новых дефектов, влияет на их устойчивость, что несомненно отражается на ТЛ свойствах геологических объектов. В связи с этим возможны разные подходы по ТЛ датированию.

Наибольшее развитие, обоснование и применение получил метод определения возраста по кинетике накопления светосуммы. Этот метод базируется на определенных допущениях. Первое - радиоактивность пород и минералов не претерпевала существенных изменений (снижение радиоактивности за счет распада радиоактивных элементов невелико, так как U, Th и K^{40} имеют большой период полураспада). Второе - скорость накопления светосуммы остается постоянной, т.е. все ловушки заполняются с одной скоростью и количество ловушек принципиально не меняется за период истории материала. Третье - энергетические параметры ловушек и условия среды обеспечивают полную сохранность накопленных в ловушках зарядов в течение времени, прошедшего с начала накопления. И, наконец, четвертое - эффективность накопления светосуммы от природного и искусственного облучения являются одинаковыми.

Корректное проведение ТЛ датирования при этом чрезвычайно трудоемко и включает целый ряд операций: а) измерение интенсивности природной светосуммы ($J_{обр}$) исследуемых мономинеральных проб или пород, в которых за ТЛ отвечает один, равномерно распределенный минерал. Анализ следует проводить по высокотемпературным пикам ($T \geq 280^{\circ}C$), достаточно устойчивым к термическому и радиационному высвечиванию; б) установление чувствительности изучаемых минералов к радиации. В простейшем случае это прирост ТЛ после облучения всех исследуемых проб одной и той же дозой радиации (достаточно далекой от дозы, обеспечивающей полное насыщение) и измеренной через определенный постоянный промежуток времени. Технически облучение осуществляют γ -лучами от изотопа Co^{60} или электронами от ускорителей. Более точно это ТЛ, приходящаяся на единицу радиоактивности (удельная ТЛ - $J_{уд}$), определяемая по кривой роста ТЛ, построенной по результатам анализа отдельных навесок пробы облученных 4-5 последовательно возрастающими дозами радиоактивности. По кривой роста ТЛ можно, кроме того, оценить, насколько линейно накапливается ТЛ, как далека она от насыщения, а так-

же определить дозу искусственной радиации, которая может вызвать накопление светосуммы, равной природной ТЛ. Для изучения дозой зависимости можно использовать как материалы с высеченной (лучше ультрафиолетом и светом, а не нагревом), так и необработанные; в) определение значения природной радиоактивности (R), которой подвергся исследуемый материал, зависящей от концентраций радиоактивных элементов в минералах и породах. Это наиболее трудная из задач, которая вносит, вероятно, наибольшую ошибку в возрастную информацию. Связано это как с техническими трудностями определения кларковых содержаний урана и тория, так и с особенностями их распределения. Из существующих методов определения концентрации этих элементов оптимально применены нейтронно-активационного анализа и метода радиографии по трекам.

Зная природную ТЛ, радиоактивность и чувствительность материала к радиации можно установить возрастной индекс минерала (W) по формуле:

$$W = \frac{J_{i \infty}}{J_{0 \infty} \cdot R}, \quad (10.2.1)$$

а определение возраста образцов осуществить по графику зависимости возрастного индекса от возраста минерала, построенному по эталонным образцам с точно установленным (тем или иным методом) возрастом.

Вместе с тем следует еще раз подчеркнуть, что недоучет всех факторов, влияющих на природную ТЛ и прежде всего недостаточная изученность механизма и кинетики накопления светосуммы (типа и плотности ловушек, степени их заполнения и устойчивости, времени жизни электронов в ловушках), характера взаимодействия радиации с минералами и определенной неадекватности ранее указанных допущений реальным процессам, возможных изменений в термальном истории геологических материалов (в том числе и климатических и микроклиматических условий), а также значительных инструментальных ошибок при определении различных параметров дают основание говорить скорее о возможности применения ТЛ анализа для определения относительного, а не абсолютного возраста. При этом в качестве геохронологического критерия относительного возраста используют просто удельную ТЛ. Достоверные результаты получают в том случае, если сравнивают удельную ТЛ одного и того же пика в генетически и минералогически однородных отложениях.

Применение ТЛ анализа *для корреляции геологических образований* основано на том предположении, что генетически однородные объекты, имеющие единые минеральные ассоциации и сходную геологическую историю, должны обладать одинаковыми ТЛ характеристиками (формой кривых высвечивания, числом и интенсивностью пиков, отношением их к радиоактивности пород) в отличие от внешне похожих, но сформировавшихся в других условиях отложений. Исследованиями установлена эффективность ТЛ анализа для сопоставления разрезов осадочных (особенно уверенно известняковых и доломитовых), метаморфических толщ и кислых эффузивов, интрузивных главным образом гранитоидных образований, расчленения пневматолитово-гидротермальных продуктов и т.д. Надежные результаты получают при этом при анализе монофракций, а не горных пород, при изучении наведенной, а не естественной ТЛ и при исследовании статистически представительного количества проб. Следует, однако, подчеркнуть, что использование ТЛ для решения указанных задач может дать интересные в практическом отношении результаты, но их достоверность, информативность во многом зависят от методических условий проведения анализа.

Использование ТЛ *при поисках и оценке месторождений*. Прогнозно-металлогенические построения, формационный анализ для разбраковки сходных рудных объектов, выяснение зональности отдельных рудных полей, месторождений и залежей основано на предпосылке, что рудообразующие процессы неизбежно сопровождаются

значительным воздействием на вмещающие породы, изменяя их ТЛ свойства и вызывая тем самым появление аномальных ТЛ ореолов около возмущающих объектов. Сопутствующее формированию рудных скоплений температурное воздействие и состав минерализующих растворов оказывают влияние: а) на перераспределение примесей, которые могут как активировать, так и гасить ТЛ; б) на структурные особенности существовавших минералов (изменять концентрацию собственных дефектов, тип упорядочения и т.д.), их перекристаллизованные аналоги и вновь образующиеся термолюминесцирующие виды; в) на перераспределение радиоактивных примесей и др. Накопленный эмпирический материал по выяснению влияния рудообразующих процессов на ТЛ особенности вмещающих пород свидетельствуют о достаточно сложной, переменной, а порой и неоднозначной зависимости и связей природных факторов и ТЛ характеристик. Вместе с тем использование соответствующих методических приемов могут оказать, как это показали многочисленные работы, существенную помощь в установлении формационной принадлежности и продуктивности месторождений и рудопоявлений, в определении глубины эрозионного среза рудных тел и др. В некоторых случаях статистические корреляционные зависимости ТЛ анализа дают возможность судить также о последовательности и условиях минералообразования. Однако выделение генерации тех или иных минералов является еще более сложной задачей, т.к. ТЛ характеристики их могут варьировать и частично перекрываться другими генерациями тех же минералов, но образовавшихся в других условиях вследствие неполной идентичности условий минералообразования (достижения равновесия) и неравномерности развития процессов в пространстве и времени.

Основным препятствием для более широкого использования ТЛ в геологии, является чрезвычайная сложность и нестабильность этого явления, его зависимости от многих факторов, в том числе и не контролируемых, что часто приводит к тому, что причинно-следственные связи не учитываются при интерпретации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бобохов А.С. Естественная термолюминесценция кварца из горных пород различного генезиса//Новые методы исследования минералов и горных пород - М.: Изд-во МГУ, 1973.- С. 52-53.
2. Горшков В.С., Тимашов В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вязких веществ. - М.: Высш. школа, 1981. - 335 с.
3. Использование термолюминесцентного метода при прогнозной оценке эндогенного оруденения. - Новосибирск, 1976. - 76 с.
4. Казицын Ю.В., Черепанов В.А. Термолюминесцентные исследования в минералогии //Зап. Всерос. об-ва.- 1973.- II сер., ч. 102. - С. 749-754.
5. Кухаренко О.А., Бальтер Б.Л. Опыт применения метода термолюминесценции при изучении разреза эффузивно-осадочных пород Степного полиметаллического месторождения (Рудный Алтай) //Вопросы геологии и петрографии. - Томск, 1972. - С. 99-103.
6. Медлин У. Природа ловушек и эмиссионных центров в термолюминесцирующих горных породах./Пер. Р.М.Минеевой//Физика минералов. - М., 1971. - С. 87-111.
7. Методы минералогических исследований: Справочник/Под ред. Л.И. Гинзбурга - М.; 1985. - С. 275-277, 310-323.
8. Термический анализ минералов и горных пород/ В.П. Иванова, Б.К. Касатов, Т.Н. Красавина, Е.Л. Розина - Л.: Недра, 1974. - 399 с.
9. Топор Н.Д. Дифференциально-термический и термовесовой анализ минералов. - М.: Недра, 1964. - 160 с.
10. Топор Н.Д., Огородова Л.П., Мельчакова Л.В. Термический анализ минералов и неорганических соединений. - М.: Изд-во МГУ, 1987. - 190 с.

11. Термоаналитические исследования в современной минералогии. - М., Наука, 1970. - 220 с.

12. Mackenzie R.C. Differential Thermal analysis. Fundamental aspects. London-New-York Acad. Press., 1970; V.1,2, Application, 1972.

Составитель Буковшин Валерий Викторович
Редактор Бунина Т.Д.